

ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

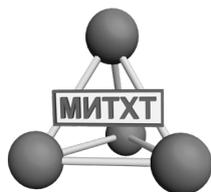
Fine Chemical Technologies

- | Теоретические основы химической технологии
- | Химия и технология органических веществ
- | Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений
- | Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе
- | Химия и технология неорганических материалов
- | Аналитические методы в химии и химической технологии
- | Математические методы и информационные системы в химической технологии



15(2)

2020



ISSN 2410-6593 (Print)
ISSN 2686-7575 (Online)

ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Fine
Chemical
Technologies

- | Теоретические основы химической технологии
- | Химия и технология органических веществ
- | Химия и технология лекарственных препаратов
и биологически активных соединений
- | Синтез и переработка полимеров и композитов
на их основе
- | Химия и технология неорганических материалов
- | Аналитические методы в химии и химической технологии
- | Математические методы и информационные системы
в химической технологии

Тонкие химические технологии =
Fine Chemical Technologies
Том 15, № 2, 2020

Tonkie Khimicheskie Tekhnologii =
Fine Chemical Technologies
Vol. 15, No. 2, 2020

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-2>
www.finechem-mirea.ru

**Тонкие химические технологии
= Fine Chemical Technologies
2020, том 15, № 2**

**Tonkie Khimicheskie Tekhnologii
= Fine Chemical Technologies
2020, vol. 15, no. 2**

Научно-технический рецензируемый журнал «Тонкие химические технологии» освещает современные достижения фундаментальных и прикладных исследований в области тонких химических технологий, включая теоретические основы химической технологии, химию и технологию лекарственных препаратов и биологически активных соединений, органических веществ и неорганических материалов, синтез и переработку полимеров и композитов на их основе, аналитические и математические методы и информационные системы в химии и химической технологии.

The peer-reviewed scientific and technical journal Fine Chemical Technologies highlights the modern achievements of fundamental and applied research in the field of fine chemical technologies, including theoretical bases of chemical technology, chemistry and technology of medicinal compounds and biologically active substances, organic substances and inorganic materials, synthesis and processing of polymers and polymeric composites, analytical and mathematical methods and information systems in chemistry and chemical technology.

Учредитель и издатель

федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего образования
«МИРЭА – Российский технологический университет»
119454, РФ, Москва, пр-кт Вернадского, д. 78.

Периодичность: 6 раз в год.
Журнал основан в 2006 году. До 2015 года издавался под названием «Вестник МИТХТ» (ISSN 1819-1487).

Журнал входит в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов ВАК РФ.

Индексируется:
DOAJ, Chemical Abstracts,
РИНЦ (Science Index), RSCI,
Ulrich's International Periodicals Directory

Главный редактор:

Фролкова Алла Константиновна – д.т.н., проф.,
МИРЭА – Российский технологический университет, Москва,
Российская Федерация. Scopus Author ID 35617659200,
ResearcherID G-7001-2018, <http://orcid.org/0000-0002-9763-4717>,
frolkova@mitht.ru

Заместитель главного редактора:

Фомичёв Валерий Вячеславович – д.х.н., проф.,
МИРЭА – Российский технологический университет, Москва,
Российская Федерация. Scopus Author ID 57196028937,
<http://orcid.org/0000-0003-4840-0655>,
valeryfom@rambler.ru

Редакция:

Зав. редакцией к.т.н. Г.Д. Середина
Научные редакторы проф., д.х.н. Т.М. Буслаева
проф., д.т.н. А.В. Марков
Компьютерная верстка Л.Г. Семерня

119571, Москва, пр. Вернадского, 86, оф. Л-119.
Тел.: +7(495) 246-05-55 (#2-88)
E-mail: vestnik@mitht.ru

Свидетельство о регистрации СМИ: ПИ № ФС 77-74580 от 14.12.2018 г.
выдано Федеральной службой по надзору в сфере связи, информаци-
онных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)

Индекс по Объединенному каталогу «Пресса России»: **36924**

Founder and Publisher

Federal State Budget
Educational Institution
of Higher Education
“MIREA – Russian Technological University”
78, Vernadskogo pr., Moscow 119454, Russian Federation.

Six issues a year are published.
The journal was founded in 2006. The name was Vestnik MITHT until 2015 (ISSN 1819-1487).

The journal is included into the List of peer-reviewed science press of the State Commission for Academic Degrees and Titles of the Russian Federation.

The journal is indexed:
DOAJ, Chemical Abstracts, Science Index, RSCI,
Ulrich's International Periodicals Directory

Editor-in-Chief:

Alla K. Frolkova – Dr. of Sci. (Engineering), Professor,
MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian
Federation. Scopus Author ID 35617659200, ResearcherID
G-7001-2018, <http://orcid.org/0000-0002-9763-4717>,
frolkova@mitht.ru

Deputy Editor-in-Chief:

Valery V. Fomichev – Dr. of Sci. (Chemistry), Professor,
MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian
Federation. Scopus Author ID 57196028937,
<http://orcid.org/0000-0003-4840-0655>,
valeryfom@rambler.ru

Editorial staff:

Managing Editor Cand. Sci (Eng.) Galina D. Seredina
Science editors Dr. Sci. (Chem.), Prof. Tatyana M. Buslaeva
Dr. Sci. (Eng.), Prof. Anatolii V. Markov
Desktop publishing Larisa G. Semernya

86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russian Federation.
Phone: +7(495) 246-05-55 (#2-88)
E-mail: vestnik@mitht.ru

Registration Certificate ПИ № ФС 77–74580, issued on December 14, 2018
by the Federal Service for Supervision of Communications, Information
Technology, and Mass Media of Russia

The subscription index of *Pressa Rossii*: **36924**

Редакционная коллегия

Абишева Зинеш Садыровна – член-корр. Национальной Академии Наук Республики Казахстан, д.т.н., профессор, Институт металлургии и обогащения, Казахский национальный технический университет имени К. И. Сатпаева, Алматы, Казахстан. Scopus Author ID 6601954283, ResearcherID O-8453-2017, <http://orcid.org/0000-0002-4506-0694>, abisheva_z@mail.ru.

Верёвкин Сергей Петрович – д.т.н., профессор Университета г. Росток, Росток, Германия. Scopus Author ID 7006607848, ResearcherID G-3243-2011, Sergey.verevkin@uni-rostock.de.

Дробот Дмитрий Васильевич – д.х.н., профессор, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 35580931100, dvdrobot@mail.ru.

Жижин Константин Юрьевич – член-корр. Российской академии наук, д.х.н., профессор, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 6701495620, ResearcherID C-5681-2013, <http://orcid.org/0000-0002-4475-124X>, kyuzhizhin@igic.ras.ru.

Иванов Игорь Владимирович – д.х.н., профессор, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 34770109800, ResearcherID I-5606-2016, <http://orcid.org/0000-0003-0543-2067>, ivanov_i@mirea.ru.

Ищенко Анатолий Александрович – д.х.н., профессор, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 6701507307, aischenko@yasenevo.ru.

Кардона Карлос Ариэль – профессор Национального университета Колумбии, Манизалес, Колумбия. Scopus Author ID 7004278560, ResearcherID G-8554-2016, <http://orcid.org/0000-0002-0237-2313>, ccardonaal@unal.edu.co.

Койфман Оскар Иосифович – член-корр. Российской академии наук, д.х.н., профессор, Ивановский химико-технологический университет, Иваново, Российская Федерация. Scopus Author ID 6602070468, ResearcherID R-1020-2016, <http://orcid.org/0000-0002-1764-0819>, president@isuct.ru.

Корнюшко Валерий Федорович – д.т.н., профессор, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Российская Федерация, vfk256@mail.ru.

Крутько Эльвира Тихоновна – д.т.н., профессор Белорусского государственного технологического университета, Минск, Беларусь. Scopus Author ID 6602297257, ela_krutko@mail.ru.

Мирошников Анатолий Иванович – академик Российской академии наук, д.х.н., профессор, Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, член Президиума РАН, председатель Президиума Пушкинского научного центра РАН, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 7006592304, ResearcherID G-5017-2017, aiv@ibch.ru.

Мирошников Юрий Петрович – д.х.н., профессор, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 6603349573, miroshnikov@mirea.ru.

Editorial Board

Zinesh S. Abisheva – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Kazakhstan, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation, K.I. Satpaev Kazakh National Research Technical University, Almaty, Kazakhstan. Scopus Author ID 6601954283, ResearcherID O-8453-2017, <http://orcid.org/0000-0002-4506-0694>, abisheva_z@mail.ru.

Sergey P. Verevkin – Dr. Sci. (Eng.), Professor, University of Rostock, Rostock, Germany. Scopus Author ID 7006607848, ResearcherID G-3243-2011, Sergey.verevkin@uni-rostock.de.

Dmitry V. Drobot – Dr. Sci. (Chem.), Professor, MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 35580931100, dvdrobot@mail.ru.

Konstantin Yu. Zhizhin – Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Dr. Sci. (Chem.), Professor, N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the RAS, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 6701495620, ResearcherID C-5681-2013, <http://orcid.org/0000-0002-4475-124X>, kyuzhizhin@igic.ras.ru.

Igor V. Ivanov – Dr. Sci. (Chem.), Professor, MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 34770109800, ResearcherID I-5606-2016, <http://orcid.org/0000-0003-0543-2067>, ivanov_i@mirea.ru.

Anatolii A. Ischenko – Dr. Sci. (Chem.), Professor, MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 6701507307, aischenko@yasenevo.ru.

Carlos A. Cardona – PhD (Eng.), Professor, National University of Columbia, Manizales, Colombia. Scopus Author ID 7004278560, ResearcherID G-8554-2016, <http://orcid.org/0000-0002-0237-2313>, ccardonaal@unal.edu.co.

Oskar I. Koifman – Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Ivanovo University of Chemical Technology, Ivanovo, Russian Federation. Scopus Author ID 6602070468, ResearcherID R-1020-2016, <http://orcid.org/0000-0002-1764-0819>, president@isuct.ru.

Valery F. Korniyushko – Dr. Sci. (Eng.), Professor, MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation, vfk256@mail.ru.

Elvira T. Krut'ko – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus. Scopus Author ID 6602297257, ela_krutko@mail.ru.

Anatolii I. Miroshnikov – Academician of the Russian Academy of Sciences, Dr. Sci. (Chem.), Professor, M.M. Shemyakin and Yu.A. Ovchinnikov Institute of Bioorganic Chemistry of the RAS, Member of the Presidium of the RAS, Chairman of the Presidium of the RAS Pushchino Research Center, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 7006592304, ResearcherID G-5017-2017, aiv@ibch.ru.

Yuri P. Miroshnikov – Dr. Sci. (Chem.), Professor, MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID, 6603349573, miroshnikov@mirea.ru.

Музафаров Азиз Мансурович – академик Российской академии наук, д.х.н., профессор, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Российская Федерация. ResearcherID G-1644-2011, <https://orcid.org/0000-0002-3050-3253>, aziz@ineos.ac.ru.

Новаков Иван Александрович – академик Российской академии наук, д.х.н., профессор, президент Волгоградского государственного технического университета, Волгоград, Российская Федерация. Scopus Author ID 7003436556, ResearcherID I-4668-2015, <http://orcid.org/0000-0002-0980-6591>, president@vstu.ru.

Озерин Александр Никифорович – член-корр. Российской академии наук, д.х.н., профессор, Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 7006188944, ResearcherID J-1866-2018, <https://orcid.org/0000-0001-7505-6090>, ozerin@ispm.ru.

Пакканен Тапани – PhD, профессор, руководитель Департамента химии Университета Восточной Финляндии, Йоенсуу, Финляндия. Scopus Author ID 7102310323, tapani.pakkanen@uef.fi.

Помбейро Армандо – академик АН Лиссабона, PhD, профессор, президент Центра структурной химии Высшего технического института Университета Лиссабона, Португалия. Scopus Author ID 57191350501, 7006067269; ResearcherID I-5945-2012, <https://orcid.org/0000-0001-8323-888X>, pombeiro@ist.utl.pt.

Пышный Дмитрий Владимирович – член-корр. Российской академии наук, д.х.н., профессор, Институт химической биологии и фундаментальной медицины Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Российская Федерация. Scopus Author ID 7006677629, ResearcherID F-4729-2013, <https://orcid.org/0000-0002-2587-3719>, pyshnyi@niboch.nsc.ru.

Сигов Александр Сергеевич – академик Российской академии наук, д.ф.-м.н., профессор, президент МИРЭА – Российского технологического университета, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 35557510600, ResearcherID L-4103-2017, sigov@mirea.ru.

Тверской Владимир Аркадьевич – д.х.н., профессор, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 6604012434, 29567701900, ResearcherID H-8042-2017, <https://orcid.org/0000-0003-4348-8854>, tverskoy@mitht.ru.

Тойкка Александр Матвеевич – д.х.н., профессор, Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Российская Федерация. Scopus Author ID 6603464176, ResearcherID A-5698-2010, <http://orcid.org/0000-0002-1863-5528>, a.toikka@spbu.ru.

Трохимчук Анджей – д.х.н., профессор, Химический факультет Вроцлавского политехнического университета, Вроцлав, Польша. Scopus Author ID 7003604847, andrzej.trochimczuk@pwr.edu.pl.

Цивадзе Аслан Юсупович – академик Российской академии наук, д.х.н., профессор, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 7004245066, ResearcherID G-7422-2014, tsiv@phyche.ac.ru.

Aziz M. Muzafarov – Academician of the Russian Academy of Sciences, Dr. Sci. (Chem.), Professor, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the RAS, Moscow, Russian Federation. ResearcherID G-1644-2011, <https://orcid.org/0000-0002-3050-3253>, aziz@ineos.ac.ru.

Ivan A. Novakov – Academician of the Russian Academy of Sciences, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Volgograd State Technical University, Volgograd, Russian Federation. Scopus Author ID 7003436556, ResearcherID I-4668-2015, <http://orcid.org/0000-0002-0980-6591>, president@vstu.ru.

Alexander N. Ozerin – Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials of the RAS, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 7006188944, ResearcherID J-1866-2018, <https://orcid.org/0000-0001-7505-6090>, ozerin@ispm.ru.

Tapani A. Pakkanen – PhD, Professor, Head of Department of Chemistry, University of Eastern Finland, Joensuu, Finland. Scopus Author ID 7102310323, tapani.pakkanen@uef.fi.

Armando J.L. Pombeiro – Academician of the Academy of Sciences of Lisbon, PhD, Professor, Higher Technical Institute of the University of Lisbon, Lisbon, Portugal. Scopus Author ID 57191350501, 7006067269; ResearcherID I-5945-2012, <https://orcid.org/0000-0001-8323-888X>, pombeiro@ist.utl.pt.

Dmitrii V. Pyshnyi – Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Institute of Chemical Biology and Fundamental Medicine, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation. Scopus Author ID 7006677629, ResearcherID F-4729-2013, <https://orcid.org/0000-0002-2587-3719>, pyshnyi@niboch.nsc.ru.

Alexander S. Sigov – Academician of the Russian Academy of Sciences, Dr. Sci. (Phys. and Math.), Professor, President of MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 35557510600, ResearcherID L-4103-2017, sigov@mirea.ru.

Vladimir A. Tverskoy – Dr. Sci. (Chem.), Professor, MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 6604012434, 29567701900, ResearcherID H-8042-2017, <https://orcid.org/0000-0003-4348-8854>, tverskoy@mitht.ru.

Alexander M. Toikka – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Institute of Chemistry, Saint Petersburg State University, St. Petersburg, Russian Federation. Scopus Author ID 6603464176, ResearcherID A-5698-2010, <http://orcid.org/0000-0002-1863-5528>, a.toikka@spbu.ru.

Andrzej W. Trochimczuk – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Faculty of Chemistry, Wrocław University of Science and Technology, Wrocław, Poland. Scopus Author ID 7003604847, andrzej.trochimczuk@pwr.edu.pl.

Aslan Yu. Tsivadze – Academician of the Russian Academy of Sciences, Dr. Sci. (Chem.), Professor, A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the RAS, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 7004245066, ResearcherID G-7422-2014, tsiv@phyche.ac.ru.

СОДЕРЖАНИЕ

CONTENTS

Обзорные статьи

Chigrinov V.G.
Photoalignment and photopatterning: New liquid crystal technology for displays and photonics

Теоретические основы химической технологии

Голосман Е.З., Ефремов В.Н., Кашинская А.В.
Никелевые катализаторы для процесса очистки азотоводородной смеси от оксидов углерода

Попов Ю.В., Долгачев А.С., Шишкин Е.В., Зотов Ю.Л., Шишкин В.Е.
Квантово-химический подход к расчету энтальпий образования ксантогенатов щелочных металлов

Химия и технология органических веществ

Карпушенкова Л.С., Кабо Г.Я., Блохин А.В.
Многослойные углеродные нанотрубки – компонент энергоемких суспензионных реактивных горючих

Кузьмина Н.С., Портнова С.В., Красных Е.Л.
Этерификация яблочной кислоты на различных катализаторах

Review Articles

Chigrinov V.G.
7 Photoalignment and photopatterning: New liquid crystal technology for displays and photonics

Theoretical Bases of Chemical Technology

Golosman E.Z., Efremov V.N., Kashinskaya A.V.
21 Nickel catalysts for nitrogen–hydrogen mixture purification from carbon oxides

Popov Yu.V., Dolgachev A.S., Shishkin E.V., Zotov Yu.L., Shishkin V.E.
30 Quantum chemical approach to calculating the enthalpies of the formation of alkali metal xanthates

Chemistry and Technology of Organic Substances

Karpushenkava L.S., Kabo G.Ya., Blokhin A.V.
38 Stacked-cup multiwall carbon nanotubes as components of energy-intensive suspension jet fuels

Kuzmina N.S., Portnova S.V., Krasnykh E.L.
47 Esterification of malic acid on various catalysts

Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе

*Гордеева И.В., Мельников Д.А., Горбатова В.Н.,
Резниченко Д.С., Наумова Ю.А.*

Исследование влияния процесса модификации
на групповой состав битума и модификаторов
методом Фурье-ИК-спектроскопии

Химия и технология неорганических материалов

Никишина Е.Е., Лебедева Е.Н., Дробот Д.В.

Оксид молибдена(VI): Новые методы синтеза
и свойства

Аналитические методы в химии и химической технологии

*Зыбин Д.И., Серегин А.С., Аскретков А.Д.,
Орлова Н.В., Серегин Ю.А., Простякова А.И.,
Капустин Д.В.*

Разработка и валидация метода определения
специфической активности рекомбинантного
моноклонального антитела экулизумаб

Synthesis and Processing of Polymers and Polymeric Composites

*Gordeeva I.V., Melnikov D.A., Gorbatova V.N.,
Reznichenko D.S., Naumova Yu.A.*

56 Investigation of modified bitumen
binders via Fourier-transform
infrared spectroscopy

Chemistry and Technology of Inorganic Materials

Nikishina E.E., Lebedeva E.N., Drobot D.V.

67 Molybdenum(VI) oxide: New methods
of synthesis and properties

Analytical Methods in Chemistry and Chemical Technology

*Zybin D.I., Seregin A.S., Askretkov A.D., Orlova N.V.,
Seregin Yu.A., Prostyakova A.I., Kapustin D.V.*

77 Development and validation of a method
for the determination of the specific
activity of recombinant monoclonal
antibody eculizumab

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-2-7-20>

UDC 535.012.2



Photoalignment and photopatterning: New liquid crystal technology for displays and photonics

Vladimir G. Chigrinov

School of Physics and Optoelectronic Engineering, Foshan University, Foshan, 528000 Peoples Republic of China

@Corresponding author, e-mail: eechigr@ust.hk

Objectives. Since the end of the 20th century, liquid crystals have taken a leading position as a working material for the display industry. In particular, this is due to the advances in the control of surface orientation in thin layers of liquid crystals, which is necessary for setting the initial orientation of the layer structure in the absence of an electric field. The operation of most liquid crystal displays is based on electro-optical effects, arising from the changes in the initial orientation of the layers when the electric field is turned on, and the relaxation of the orientation structure under the action of surfaces after the electric field is turned off. In this regard, the high quality of surface orientation directly affects the technical characteristics of liquid crystal displays. The traditional technology of rubbing substrates, currently used in the display industry, has several disadvantages associated with the formation of a static charge on the substrates and surface contamination with microparticles. This review discusses an alternative photoalignment technology for liquid crystals on the surface, using materials sensitive to polarization of electromagnetic irradiation. Also, this review describes various applications of photosensitive azo dyes as photo-oriented materials.

Results. The alternative photoalignment technology, which employs materials sensitive to electromagnetic polarization, allows to create the orientation of liquid crystals on the surface without mechanical impact and to control the surface anchoring force of a liquid crystal. This provides the benefits of using the photoalignment technology in the display industry and photonics—where the use of the rubbing technology is extremely difficult. The optical image rewriting mechanism is discussed, using electronic paper with photo-inert and photoaligned surfaces as an example. Further, different ways of using the photoalignment technology in liquid crystal photonics devices that control light beams are described. In particular, we consider switches, controllers and polarization rotators, optical attenuators, switchable diffraction gratings, polarization image analyzers, liquid crystal lenses, and ferroelectric liquid crystal displays with increased operation speed.

Conclusions. The liquid crystal photoalignment and photopatterning technology is a promising tool for new display and photonics applications. It can be used for light polarization rotation; voltage controllable diffraction; fast switching of the liquid crystal refractive index; alignment of liquid crystals in super-thin photonic holes, curved and 3D surfaces; and many more applications.

Keywords: electro-optical effects in liquid crystals, liquid crystals in fiber optics, liquid crystal surface alignment, optical elements and materials for liquid crystal devices.

For citation: Chigrinov V.G. Photoalignment and photopatterning: New liquid crystal technology for displays and photonics. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2020;15(2):7-20. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-2-7-20>

Фотоориентация и фотопаттернинг: Новая жидкокристаллическая технология для дисплеев и фотоники

В.Г. Чигринов

Школа физики и оптоэлектронного инжиниринга, Фошаньский Университет, Фошань, 528000 Китайская Народная Республика

@Автор для переписки, e-mail: eechigr@ust.hk

Цели. С конца XX века жидкие кристаллы занимают лидирующее положение среди рабочих материалов для дисплейной индустрии. В частности, это стало возможным благодаря достижениям в области управления поверхностной ориентацией в тонких слоях жидких кристаллов, необходимой для задания исходной ориентационной структуры слоя в отсутствие электрического поля. Работа большинства жидкокристаллических дисплеев основана на электрооптических эффектах, возникающих за счет изменения исходной ориентации слоев при включении электрического поля и обратной релаксации ориентационной структуры под действием поверхностей после выключения электрического поля. По этой причине высокое качество поверхностной ориентации напрямую влияет на технические характеристики жидкокристаллических дисплеев. Используемая в настоящее время в дисплейной индустрии традиционная технология натирания подложек имеет ряд недостатков, связанных с образованием на подложках статического заряда и загрязнением поверхности микрочастицами. В данном обзоре рассмотрена альтернативная технология фотоориентации жидких кристаллов на поверхности с использованием материалов, чувствительных к поляризации электромагнитного излучения. Также описаны различные приложения с использованием фоточувствительных азокрасителей в качестве фотоориентируемых материалов.

Результаты. Альтернативная технология фотоориентации позволяет создавать ориентацию жидких кристаллов на поверхности без механического воздействия, а также контролировать силу сцепления жидкого кристалла с поверхностью подложек. Это обеспечивает преимущество использования технологии фотоориентации в дисплейной индустрии и в фотонике, где применение технологии натирания крайне затруднительно. На примере электронной бумаги с фотоинертной и фоточувствительной поверхностями рассмотрен механизм оптической перезаписи изображения. Описаны различные варианты использования технологии фотоориентации в жидкокристаллических устройствах фотоники, обеспечивающих управление световыми пучками. В частности, рассмотрены переключатели, контроллеры и вращатели поляризации, оптические аттенюаторы, переключаемые дифракционные решетки, поляризационные анализаторы изображения, жидкокристаллические линзы, а также ферроэлектрические жидкокристаллические дисплеи с повышенным быстродействием.

Выводы. Технология фотоориентации и фотопаттернинга жидких кристаллов является многообещающей для новых приложений в области дисплеев и фотоники. Технология может быть использована для вращения поляризации света; дифракции, управляемой напряжением; быстрого переключения показателя преломления жидкого кристалла; ориентации жидких кристаллов в супертонких фотонных дырах, на искривленных и 3D поверхностях; и многого другого.

Ключевые слова: электрооптические эффекты в жидких кристаллах, жидкие кристаллы в волоконной оптике, поверхностная ориентация жидких кристаллов, оптические элементы и материалы для жидкокристаллических устройств.

Для цитирования: Chigrinov V.G. Photoalignment and photopatterning: New liquid crystal technology for displays and photonics. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2020;15(2):7-20. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-2-7-20>

PHOTOALIGNMENT AND PHOTOPATTERNING TECHNOLOGY

The paper presents a comprehensive review of liquid crystal (LC) photoalignment technologies, based on the use of polarization-sensitive (photo-anisotropic) materials with anisotropic substances. Such materials demonstrate photo-induced optical anisotropy (birefringence and dichroism) upon absorbance of polarized (or non-polarized but direct) optical (ultraviolet (UV) or visible) irradiation. The mechanism of this effect can be explained as a result of photochemical mono- or bimolecular reactions, or orientation ordering, of photochemically stable molecules in solid state films. In fact, light–molecule anisotropic interactions have been in the focus of researchers for a long time, and it is still an intriguing topic. These materials have been shown to provide a high-quality alignment of molecules in an LC cell under specific light irradiation.

Over the past two decades, tremendous improvements have been made in the field of photoalignment [1–4]. Photoalignment materials are now commercially available. A number of new applications, apart from the alignment of LC displays (LCDs) and other LC devices, have been proposed and demonstrated. In particular, the use of photoalignment to activate optical elements in optical signal processing and communications is currently a major direction in display and photonics research.

Photopatterning via the advanced photoalignment technology can make a great contribution to the development of new classes of such devices. Photoalignment has obvious advantages over the usual “rubbing” treatment of glass substrates of LC display cells [5, 6]. The potential benefits of such techniques include [7, 8]:

- elimination of electrostatic charge, impurities, and mechanical damage of the surface;
- controllable pretilt angle and anchoring energy of the LC cell, high thermal and UV stability, and ionic purity;
- some advanced applications of LC in optical data processing, fiber communications, holography and many more—where the traditional “rubbing” treatment is impossible because of the high spatial resolution of the processing system, and/or the complicated geometry of the LC cell;
- capability of efficient LC alignment on flexible and curved substrates;
- manufacturing of new optical elements, e.g., patterned phase retarders and polarizers, tunable optical filters, polarization-insensitive optical lenses with electrically controlled focal length, *etc.*

In this review, we will analyze different applications of photoalignment and photopatterning

based on azo dye layers. We will also discuss certain new applications of the photoalignment technology, including optically rewritable E-paper (ORW), and certain LC photonics devices, such as LC switches, polarization controllers and polarization rotators, variable optical attenuators, photonic crystal fibers filled with LC, switchable diffraction gratings, LC sensors, electrically tunable LC q-plates, LC optical elements with integrated Pancharatnam–Berry phases, fast ferroelectric LCs, and new, highly efficient photovoltaic, optoelectronic, and photonic devices.

OPTICALLY REWRITABLE LIQUID CRYSTAL ALIGNMENT

Traditionally, most approaches in LC E-paper were based on photo-degradation [9, 10] and photocrosslinking mechanisms [11], thus the erasing and writing capabilities of photoalignment films were very limited [7, 12]. The only reversible writing and erasing process can be achieved by the photoalignment in solid films observed in sulfonic azo dye SD1 layers, explained in our pioneering work on its diffusion model [7, 12]. Optical LC alignment can be considered as rewritable, even though it encounters the complete image decay due to the exposure under direct sunlight, the image can be facily restored or changed through a rewriting cycle via a specific exposure device. Photo-stability requirements of such optically rewriteable LC cells are practically diminished, since a display unit does not undergo reversible changes. The optically rewritable technology is a modified method of azo dye based photoalignment, which possesses a considerably high azimuthal anchoring energy, and has a unique feature of reversible in-plane reorientation via photoalignment—photosensitive molecules tend to reorient perpendicular to the polarization of incident light. Typically, an ORW LC cell is comprised of two substrates with different alignment materials (Fig. 1).

One aligning material is optically passive and keeps the alignment direction on one substrate. The other aligning material is optically active and can change its alignment direction after exposure to polarized light through the substrate. In comparison with electrically controlled plastic displays, ORW is significantly thinner, and does not require transparent conductive electrodes, thus indium tin oxide photolithography and etching on a plastic substrate are not needed. By controlling the alignment direction of the photoalignment azo dye layer, which is insoluble in the LC, the switching and continuous gray scale can be achieved. Hence, one can reach the transmission level that corresponds to the specified twist angle of LC in the ORW cell under the initial configuration of

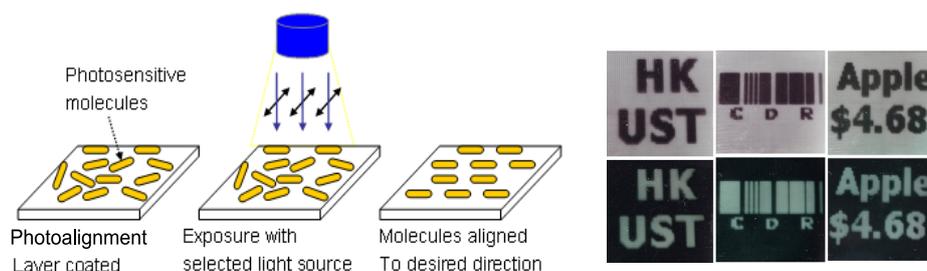


Fig. 1. Left to right: operation mechanism of ORW LC cell—an azo dye photoalignment film rotates its alignment direction in-plane, and eventually reorients perpendicular to the polarization of the writing beam; LC molecules are switched between homogeneous and twisted states controlled by the top photoalignment direction; images of ORW samples.

the polarizers. The tolerance of the cell gap variation of the ORW is very high, as no obvious change in LC transmission is observed when the cell gap changes by 50%, and the achromatic switching of all grey levels in ORW can be achieved [7, 12]. Each transmission level is stable, and the visualization of information on the ORW requires zero power consumption for a long time.

Due to the recent developments in ORW LCD and progress in LC photoalignment, it is possible to separate the E-paper display unit and the driving optoelectronic part, and a significant reduction in the complexity of the ORW E-paper structure makes both devices as cheap as paper [7, 12]. Thus, ORW E-paper is durable, economical and flexible. More research on ORW has revealed that a cheap and low power consuming, highly efficient blue light-emitting diode (LED) can be used as an alternative exposure light source, instead of expensive and highly consuming mercury lamps or lasers. The prototype of the ORW E-paper with the device structure based on a polarizer and plastic substrates was experimentally implemented [12] (Fig. 2).

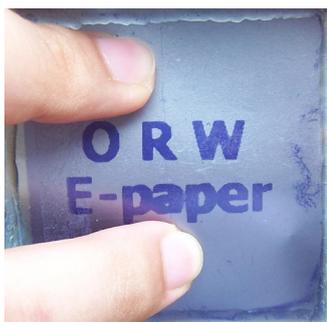


Fig. 2. ORW E-paper in plastic substrates is highly resistant to mechanical pressure [12].

This prototype uses the optically rewritable alignment technology, and possesses a grey scale capability; it is truly stable, has no electrodes and does not require electric power to display the image with high contrast and wide viewing angles. Nowadays, a new function of the ORW E-paper based on the LC technology, has been developed: it can be used for displaying 3D images to enrich the performance of the single-side light printable ORW E-paper, which was originally designed for 2D images [7, 12].

The light-sensitive photoalignment materials and LC layers were developed to fulfill the following requirements [12]: optical writing/erasing time <2 s; energy of the writing beam <1 J/cm²; more than 1000 reversible cycles; blue LED used as exposure light source. Because of the insufficient durability of contact bonding and the flexible conductor, E-paper displays have the issue of high complexity of the driving electronics. Therefore, an optically rewritable technique is highly desirable. The merits of the ORW E-paper include: no current-conducting layer; no drivers; high tolerance to layer thickness; low manufacturing cost (the price of the ORW E-paper is approximately equal to the price of two polarizers, i.e., around 20 USD/m²). Due to the plastic substrates, the ORW E-paper, as a pioneering innovation in LCD E-paper, exhibits the outstanding flexibility characteristics, and will easily find its place on the market. Some possible applications of the ORW E-paper include light re-printable paper, labels, plastic card displays, 3D paper for security applications, and many more (Fig. 3).



Fig. 3. Left to right: ORW E-paper for advertisements, plastic cards and security applications.

APPLICATION OF PHOTOALIGNMENT IN PHOTONIC LC DEVICES

LC photonic devices based on the photoalignment materials, including passive elements for fiber optical communication used in the fiber-to-the-home (FTTH) program, are becoming increasingly important. FTTH is a form of fiber optical delivery where the fiber extends from the central office to the subscriber's working or living space. Since the Gigabit and Terabit Ethernet can be efficiently used, configurations that bring the fiber right into a building can offer the highest speeds of voice, video, and data delivery. Fast-switching photoaligned LC cells, with microsecond and sub-microsecond switching time, have the potential to replace the currently used micro-electro-mechanical (MEM) switching devices in FTTH systems, with millisecond switching time [13].

The reliable passive optical components are still in high demand, and this trend will continue to grow for a long time. Some LC components, such as LC-based polarization controllers, phase retarders, and coaxial variable optical attenuators have already appeared on the market^{1,2}. For example, a USA-based company Vescent Photonics announced that LC waveguides could be a great electro-optic technology platform for various applications, such as beam steerers, interferometers, lasers, tunable filters, *etc.*³.

Further investigations on passive LC elements for fiber optical communication systems are needed. Silicon photonic devices (high-quality LC switches, voltage controllable filters, and variable optical attenuators) and photoalignment LC devices (e.g., polarization rotators and controllers) are to be developed. New prototypes for packaging are highly desired. New LC materials for fiber optical communications that work in the infrared (IR) range need to be tested. LC tunable sensors, including those based on complementary metal-oxide-semiconductor (CMOS) and LC lenses, are becoming very important for LC photonic applications.

LC switches

Switches for optical fiber networks are becoming more and more important. LC switches have certain advantages compared to MEM switches that are on

commonly used for this purpose, for instance: (i) fast-switching time; (ii) low power consumption and controlling voltages; (iii) high reliability and durability [13]. Nevertheless, the characteristics of thermal drift and wavelength-dependent response time of LC switches should be avoided. We have investigated several LC electro-optical modes, which can be utilized for manufacturing LC switches for optical fiber networks [14].

1. LC switches can make use of the effect of total internal reflection in nematic LC [14]. The total internal reflection switch operates only in the transverse electric mode, and the most promising approach is based on the vertical aligned nematic configuration, realized by photoalignment. The switching time of 1 ms can be facily achieved at the switching pulse amplitude of 5 V [14].

2. A bypass optical switch based on two nematic LC (NLC) cells with the switching time $<200 \mu\text{s}$ was created from two temperature-stabilized photoaligned (NLC) cells [15]. Two subsequent NLC cells with mutually orthogonal optical axes compensate the relaxation of NLC birefringence when they are turned off simultaneously. Thus, the switching time of the two-cell switch can be as short as the turn-on time of the NLC cell. NLC cells can be designed for a certain fiber wavelength by adjusting the cell gap thickness.

3. An LC switch can be designed to control the light propagation in the plane of LC layers [16]. It was experimentally demonstrated that the propagation of the light beam can be noticeably changed by refraction and reflection of light at the sharp boundaries between the regions with different LC orientations induced by photoalignment. LC switches can be electrically controlled. Certain methods were proposed for optimizing the insertion loss and crosstalk of the 1×2 switch for practical photonic applications. It is possible to create an $N \times M$ switch and various optical processing data elements (e.g., attenuators) by using different photoalignment templates. There are many ways to optimize such types of LC devices, and employment of fast-operating ferroelectric liquid crystal layers is one of these approaches, which can provide the microsecond-level operation time.

Polarization controllers and polarization rotators, variable optical attenuators

Polarization controllers are optical elements that can convert an arbitrary input state of polarization (SOP) to a desired one, thus governing the unpredictable polarization change that stems from the polarization-dependent components of the optical fiber system. These optical elements can be made of three successively placed LC cells, which utilize the electrically controlled birefringence to modify the evolution of the SOP [17]. The switching time typically

¹Manufacturers of Innovative of Fiberoptics Components. Lightwaves2020 [Internet]. Milpitas, CA, USA: Lightwaves2020 Inc.; 2020 [Accessed January 15, 2020]. Available from: <http://www.lightwaves2020.com>

²Precision Electro-Optic and Laser Technologies. Vescent Photonics [Internet]. Golden, CO, USA: Vescent Photonics; 2020 [Accessed January 15, 2020]. Available from: <https://www.vescent.com>

³Precision Electro-Optic and Laser Technologies. Vescent Photonics [Internet]. Golden, CO, USA: Vescent Photonics; 2020 [Accessed January 15, 2020]. Available from: <https://www.vescent.com>

the depends LC material, and is around 10 ms for the wavelength of 1.3 μm [17].

A polarization rotator is an optical element that can rotate the linear polarization of the input light to any desired polarization plane. The configuration of our proposed LC polarization rotator comprises a polarizer and two LC homogeneous cells, placed in such a way that their optical axes are at an angle of 45° to each other. One LC cell provides a voltage controllable phase change, and the other is fixed as a quarter wave plate [12]. Such optical element can rotate the light polarization state at any angle between 0° and 90° , depending on the voltage.

LC variable optical attenuators (VOA) typically have the attenuation range of 30 dB for the applied voltage of 12 V in the wavelength range between 1525 and 1575 nm [13], with the response time of approximately 10–30 ms. Some of these attenuators are dependent on the light scattering of a polymer network (PN) filled LC (PN-LC) cell. Due to the refractive index mismatching of the polymer and the LC in the absence of driving voltage, the light from the input fiber is scattered, and it can pass mostly through the PN-LC layer, because of the refractive index match of the polymer and the LC in the presence of applied voltage.

LC-filled photonic crystal fiber

Photonic crystal fiber (PCF) is a polymer or glass fiber with an array of tiny air holes running along the length of the fiber. The waveguide properties of such fibers can be controlled by filling the air holes with additional material [13, 18–21]. The refractive index of LC can be easily tuned by electric field or temperature, therefore LC is suitable for this purpose. The technique of light reconfigurable alignment of LC in glass micro-tubes and in PCF was developed (Fig. 4) [13, 18–21].

A fairly homogeneous alignment was verified by polarizing optical microscopy and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). Since the presented technique is based on properly developed photoalignment azo dye materials [22], it is a promising non-contact method of LC orientation in complicated photonic crystal structures. The order parameter S of LC was acquired from FTIR data, and the good quality of alignment was confirmed.

Moreover, LC-filled thin porous films are to be investigated for the purpose of practical applications in electrically controlled optical attenuators and polarization-insensitive optical switches [23, 24].

Switchable diffraction gratings

Remnant high-efficiency polarization gratings are produced in nematic LC cells by exposing the azo dye molecule layers deposited on the substrate, to “interfering” beams with opposite circular polarizations [25]. The diffraction pattern is controlled by an electric signal applied across the LC cell. Polarization gratings are suitable for electrically controlled detection and discrimination of polarized components of light. All molecules of LC tend to be reoriented to a uniform homeotropic state at high voltage, and the modulation of LC alignment in the cell is terminated. Applications in LC optical switches are being discussed.

A diffraction grating was proposed by periodically defining the liquid crystal director distribution to form alternating planar aligned (PA) and twist nematic (TN) regions in an LC cell sandwiched between two crossed polarizers. Both 1D and 2D diffraction gratings demonstrate the diffraction efficiency of the total 1st order up to 12.0% and 18.2%, respectively (Fig. 5), due to their different voltage-dependent transmittance and phase modulation. When voltage was applied, four characteristic states were achieved, and the intensity of the 1st order could be suppressed by approximately 2 orders within 0.3 Vp-p at the driving voltage <2.5 Vp-p.

A Dammann grating based on hybrid photoaligned dual-frequency nematic LCs was demonstrated in 2016 [26–28]. The configuration of the Dammann grating is comprised of two substrates, one of which is coated with the homeotropic alignment, and the other substrate provides a planar, patterned alignment with mutually orthogonal easy axes in every two adjacent alignment domains. The produced polarization-independent Dammann grating could generate an optical array with equal light intensity distribution, which was characterized by the low uniformity deviation of ~ 0.081 , diffraction efficiency of more than 58%, response time <1 ms, and low driving voltage of ~ 3 V/ μm (Fig. 6).

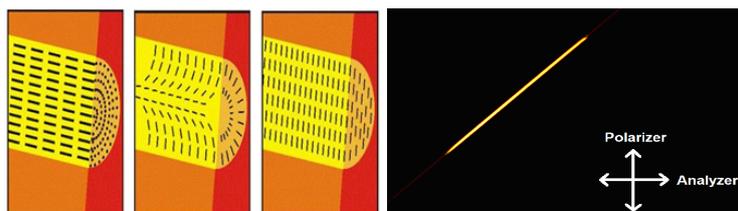


Fig. 4. Left to right: typical alignment of LC molecules in micro-capillary: planar, splay (axial, escaped radial), transverse; single-frame excerpt from a video recording of micro-capillaries filled with LC, in which two stable alignments (planar and tilted at 45°) have been obtained simultaneously [13, 21].

Optically rewritable technology for photonic devices

The ORW technology, pioneered in our research [12], can be successfully used for photonic applications. LC materials with optimized electro-optical properties provide a promising opportunity for application devices. As we know, there are no publications published by other groups on the application of optically rewritable technology for LC photonics devices. Several key devices have been developed, for example, light controllable LC plane waveguides, LC polarization-dependent elements, lenses and wave plates, LC polarization rotators and polarization controllers, light and voltage controllable diffraction gratings for optical filters, *etc.* One of such applications is shown in Fig. 7.

Using ORW photoalignment techniques, the smooth collimating refractive interface can be written by light in front of the waveguide immersed into LC (Fig. 6) [12]. The LC structure can be stabilized by the photoalignment layer without applied voltage. The *s*-polarized light can be coupled and it comes from the waveguide, going into a collimated beam inside the LC bulk for further processing, while the *p*-polarized light can be guided by matching polarization maintaining the LC waveguide [28]. We have developed a polarization-independent LC photonic device that can convert both polarization components, out-coupled from a polarization-independent waveguide to one polarization for further processing of light by a polarization-dependent LC structure for routing or other purposes. This new design

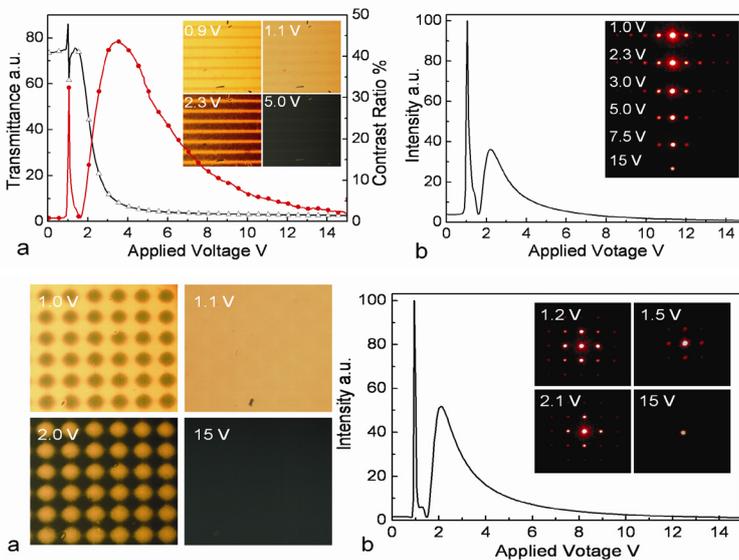


Fig. 5. Diffraction from periodically photoaligned homogeneous/twisted LC structures.

Top: LC switchable 1D diffraction grating.

- a) Transmittance–voltage curve (TVC) of the cell (*black line*) and contrast ratio between voltage-dependent intensity of the 1st and 0th orders (*red line*);
- b) intensity of the 1st order vs. driving voltage.

Bottom: LC switchable 2D diffraction grating.

- a) Four states of 2D TN-PA cell under different applied voltages;
- b) intensity of the 1st order vs. driving voltage.

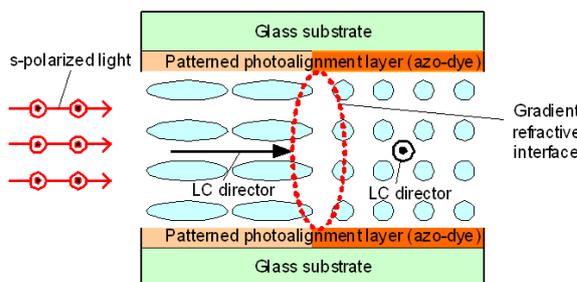


Fig. 7. Refractive interface for *s*-polarized light by nematic LC in the bulk of an LC cell [12].

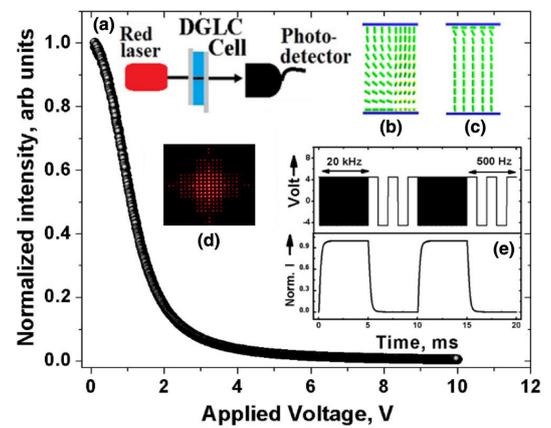


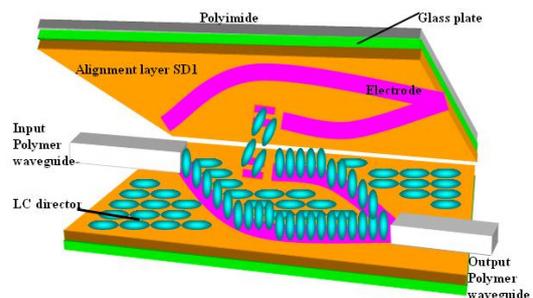
Fig. 6. Intensity vs. voltage curve (IVC) obtained by detection of light intensity of 1st order equal-intensity points.

(a) Experimental setup for measuring the IVC.

(b) Molecular alignment in the absence of an electric field; when a low-frequency high electric field was applied, the LC molecules were turned to the molecular state shown in (c).

(d) Diffraction pattern of the dual-frequency LC Dammann grating in the diffractive state.

(e) Electro-optical response of the Dammann grating (*bottom*) when a dual-frequency signal (*top*) was applied [26].



consists of polarization-maintaining LC waveguides, an LC polarization-dependent passive lens, and an active half-wave plate (HWP) [12].

Based on the outstanding ORW properties of the photoalignment material, a binary-phase LC circular Dammann grating, with two mutually orthogonal light-induced alignments in neighboring alignment domains, was proposed to generate annular patterns with an equal-intensity distribution in the far field [29]. A simple mask-free real-time optical tuning of the LC circular Dammann grating was achieved by mere control of the polarization of ultraviolet exposure light, as well as the energy dose, as shown in Fig. 8.

The proposed LC circular Dammann gratings with high efficiencies and desirable uniformities exhibited outstanding optical and electrical tunabilities.

Patterned micro-polarizer array with the photoalignment technology for image sensors

A thin patterned micro-polarizer array, generated by the photoalignment method for complementary metal-oxide-semiconductor (CMOS) image sensors, can be designed for the simultaneous detection of all four Stokes parameters of an output optical image (Fig. 9) [12]. A 2- μm pitch can be achieved by using UV light to rotate the four micro-polarizer elements. The experimental results have proved the concept

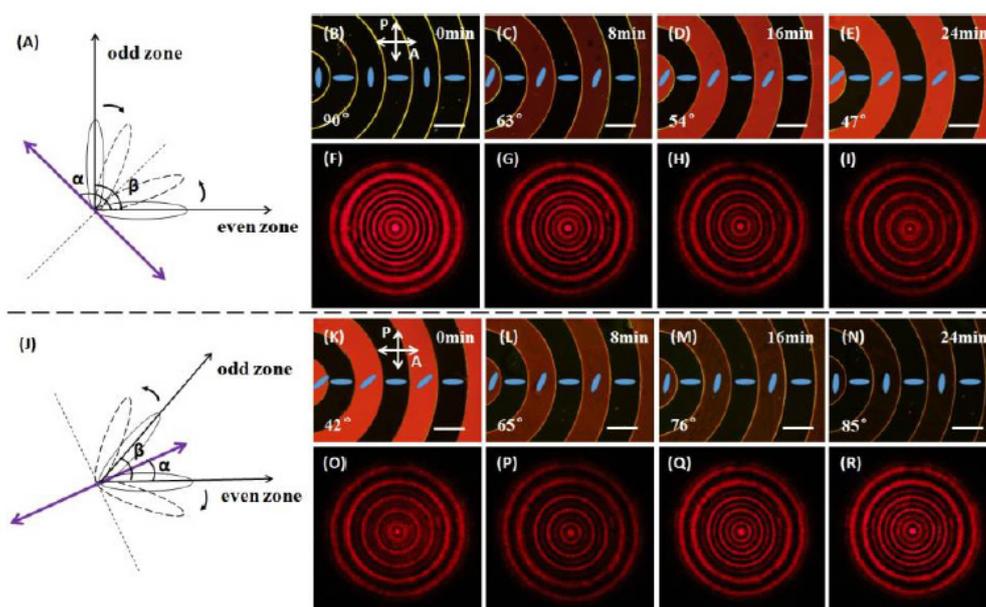


Fig. 8. Schematic diagrams of optical tuning of the β angle between the alignments in even zones and odd zones, micrographs under crossed polarizers, and corresponding diffraction patterns. Scale bars represent 200 μm . Respective optical tuning process for (A) reducing and (J) enlarging the β angle between the LC directors in even zones and odd zones by using linearly polarized UV light (denoted by purple double-headed arrow). (B–E) Micrographs for angle β , decreasing from 90° to 47° , with the increasing exposure time. (F–I) Corresponding diffraction patterns with even diffraction orders fading out. (K–N) Micrographs for angle β , increasing from 42° to 85° , with the increasing exposure time. (O–R) Corresponding diffraction patterns with even diffraction orders fading in [29].

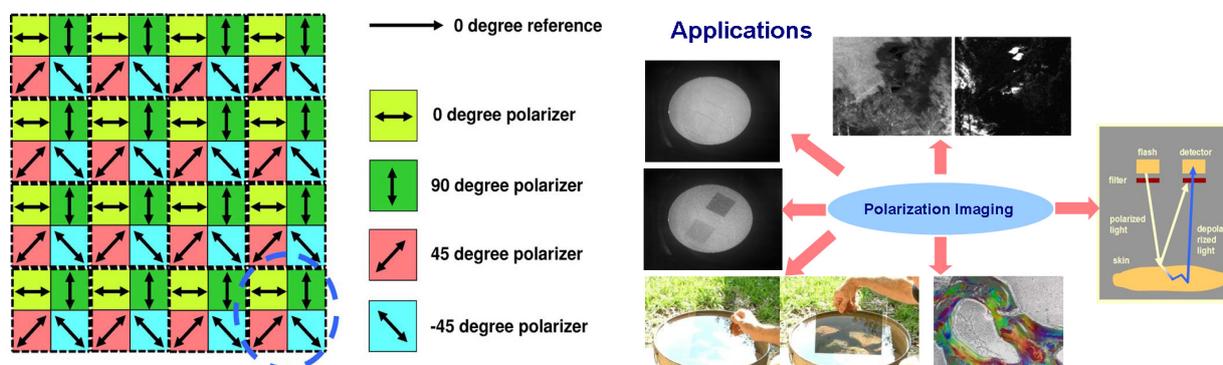


Fig. 9. Patterned micro-polarizer array for complementary metal-oxide-semiconductor (CMOS) image sensors with simultaneous detection of all four Stokes parameters of an output optical image, including “invisible objects” (constant transmission or reflection and no color) [12].

of high-performance photoaligned LC micro-polarizer arrays, with a high transmittance of $\sim 80\%$ and extinction ratio as high as ~ 3200 (35 dB).

The micro-polarizer array technology with a high transmittance and extinction ratio, exploiting the “guest–host” LC mode, can be used for visible imaging polarimetry [12, 30]. This high-resolution thin micro-polarizer array, with a $5 \times 5 \mu$ pixel pitch and 0.95μ thickness, was made by the “host” nematic LC molecules, photoaligned by the sulfonic azo dye SD1. The averaged major principal transmittance, polarization efficiency, and order parameter are 80.3%, 0.863, and 0.848, respectively, for the 400–700 nm spectral range. The proposed production technology completely removes the need for any selective etching during the manufacturing/integration process of the micro-polarizer array. It is fully CMOS-compatible, simple, and cost-effective, requiring only spin-coating followed by a single ultraviolet exposure through a “photoalignment master.” It is well adjusted for low-cost polarization imaging applications.

Electrically tunable liquid crystal q-plates

The photoalignment technology is used to create LC q-plates, tuned by electricity with various topological charges for generating optical vortex beams with definite orbital angular momentum (OAM) per photon [31–34]. Several tests have been conducted on the q-plates, including OAM tomography, showing excellent optical performance. These devices can be used in general and quantum optics. The azo dye materials showed a very high-resolution capability of LC alignment in these experiments (Fig. 10).

Electrically switchable liquid crystal Fresnel lens

A LC Fresnel lens based on alternate TN and PA regions (Fig. 11) was made by a two-step photoalignment process [35–38]. The LC Fresnel lens manifested two identical focal lengths because of the TN and PA alignment domains, giving rise to

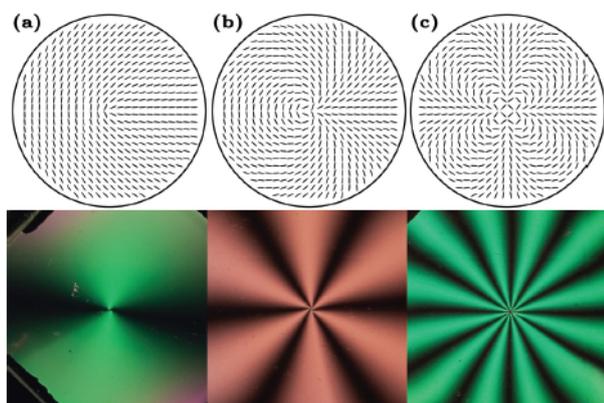


Fig. 10. LC pattern tunable q-plates made by photoalignment with high resolution [33].

the double light intensity at the focal point, and thus offered double efficiency of the conventional Fresnel zone plates.

A method of production of a LC Fresnel lens, based on a single alignment layer with patterned planar-aligned regions, was disclosed by Xiaoqian Wang *et al.* [39]. The binary-phase LC Fresnel lens demonstrated a diffraction efficiency of 39% at the focal point. Due to the mutually orthogonal alignment in neighboring domains (Fig. 12), the lens is polarization-independent, which is indeed a merit in the viewpoint of efficient energy use.

A polarization-independent Fresnel lens, based on a patterned hybrid aligned nematic dual-frequency LC, was demonstrated [40]. The LC Fresnel lens was made by assembling two glass substrates with different alignment materials. One substrate was coated with a homeotropic alignment layer, and the other was coated with an in-plane patterned alignment layer, wherein the easy axes in every two adjacent alignment domains were mutually orthogonal, as shown in Fig. 13. Due to the outstanding electro-optical properties of the dual-frequency LC, the proposed Fresnel lens exhibited fast-switching time under alternate high frequency and low-frequency electric fields.

Liquid crystal optical elements with integrated Pancharatnam–Berry phases

A polarization-dependent diffractive bifocal vortex lens based on the Pancharatnam–Berry phase was experimentally demonstrated [41–46]. The phase expression of the Pancharatnam–Berry phase optical vortex lens (PBOVL) comprised of two terms, i.e., a Pancharatnam–Berry lens term and a q-plate term. The non-separable spin angular momentum (SAM) and OAM photon states were established when an incident beam passed through the PBOVL, as shown in Fig. 14. Different OAM states at the output of

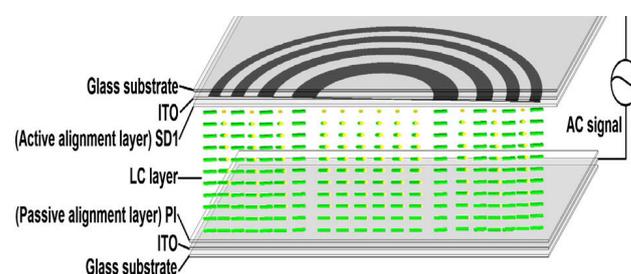


Fig. 11. Configuration of the LC Fresnel lens based on alternate TN and PA regions. One indium tin oxide coated glass substrate was coated with a polyimide layer, while the other substrate was coated with a photoalignment (SD1) layer. The white and black regions represent the TN and PA domains, respectively [35].

the PBOVL could be sorted by the bifocality of the manufactured lens. By using the underlying physics of the Pancharatnam–Berry phase polarization holography, the device was facilely, efficiently, and economically realized. The transmittance and diffraction efficiency of the device was 90% and 91%, respectively.

A LC Pancharatnam–Berry axilens was produced via a digital micro-mirror device (DMD)-based photopatterning system [47]. The polarization-dependent device behaved as an anti-axilens for RHC polarized incident light, for which an optical ring gradually expanded in the transverse direction at the output, and it acted as the axilens for LHC polarized incident light, for which an optical ring was focused with a long focal depth at the output. The modification of the size and sharpness of the diffracted hollow beam was demonstrated by encoding a positive (negative) PB lens term into the director orientation expression of a PB (anti-)axicon, as shown in Fig. 15.

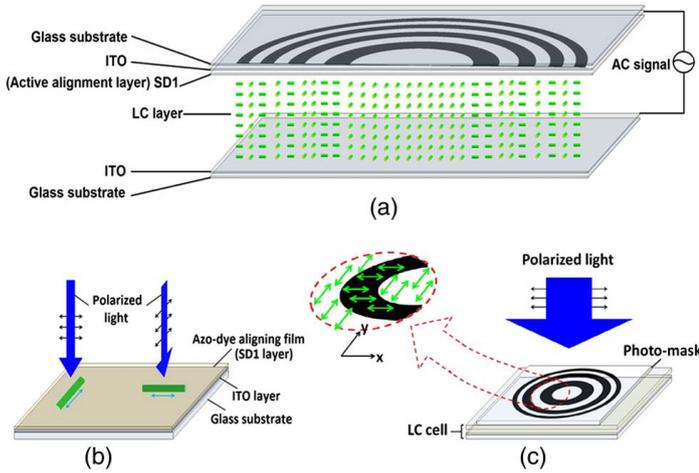


Fig. 12. (a) Configuration of liquid crystal Fresnel lens. (b) Schematic of photoalignment process. The SD1 molecules aligned perpendicular to the polarization of the incident light after sufficient exposure dosage. (c) Photopatterning process with an amplitude photomask. The magnified area in the red dashed circle represents the easy axis distribution in two different alignment domains [39].

A LC beam-splitting lens was made, with spatially separated focuses via the LC photoalignment technology [48–50]. The proposed lens with exotic optical properties was created by integrating a polarization grating with a Pancharatnam–Berry phase LC lens. The two focuses of the proposed lens, i.e., $+f$ and $-f$, could be spatially separated (Fig. 16). When a linearly polarized incident light successively passed through a conventional convex glass lens with a proper focal length and the fabricated lens, the two emergent light beams exhibited convergent optical behavior and the two focuses were spatially separated. Moreover, by adjusting the distance between the proposed lens and the conventional glass lens, the focal lengths of the lens system could be modulated.

FAST FERROELECTRIC LCD

The ferroelectric liquid crystal (FLC) is the fastest LC mode, which can work with fast-response time and low driving voltages, and is highly suitable for field

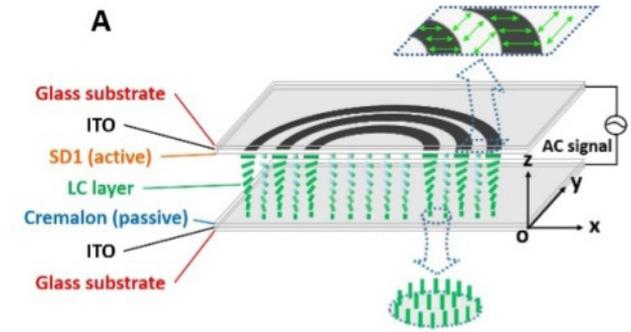


Fig. 13. Configuration of hybrid aligned nematic dual-frequency liquid crystal Fresnel lens. The SD1 molecules under black regions (even zones) and white regions (odd zones) orient in the $X-O-Z$ plane and the $Y-O-Z$ plane, respectively. The magnified area in the blue dashed square depicts the easy axis distribution in two different alignment domains, and the area in the blue dashed circle represents the homeotropic alignment of LC molecules [40].

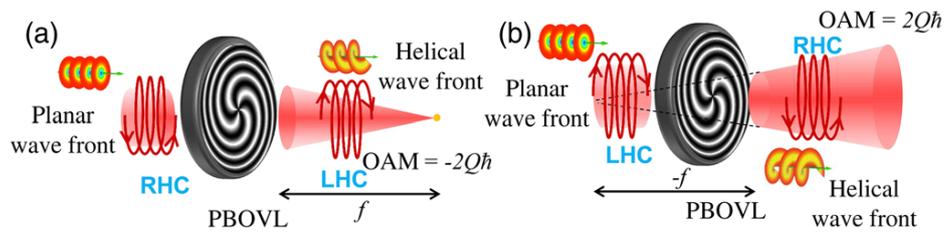


Fig. 14. Coupling of SAM-OAM states at the output of the PBOVL. (a) For the right-handed circularly (RHC) polarized incident beam, each photon of the focusing output beam possessed an OAM of $-2Q\hbar$ and was left-handed circularly (LHC) polarized with a corresponding SAM of $+\hbar$. (b) For the LHC polarized incident beam, each photon of the defocusing output beam possessed an OAM of $+2Q\hbar$ and was RHC polarized with a corresponding SAM of $-\hbar$ [41].

sequential applications [12, 51–55]. Fast-switching ferroelectric liquid crystal displays (FLCD) have the potential to become the new generation of the field sequential color (FSC) LCD, which is proved to have a better response time than the usual nematic LC. The best FLC parameters can be obtained on the basis of electrically suppressed helix mode [12].

A reflective display cell has been proposed—suitable for projection displays based on electrically suppressed helix ferroelectric liquid crystal (ESHFLC) with a fast-response time, which is quite suitable for the field sequential display [56, 57]. The pulse width modulation technique is used to control the residual light and provide several grey levels.

The electro-optical performance of the reflective cell at the electric field of 3 V and frequency of 5 kHz was set to achieve a high number of colors.

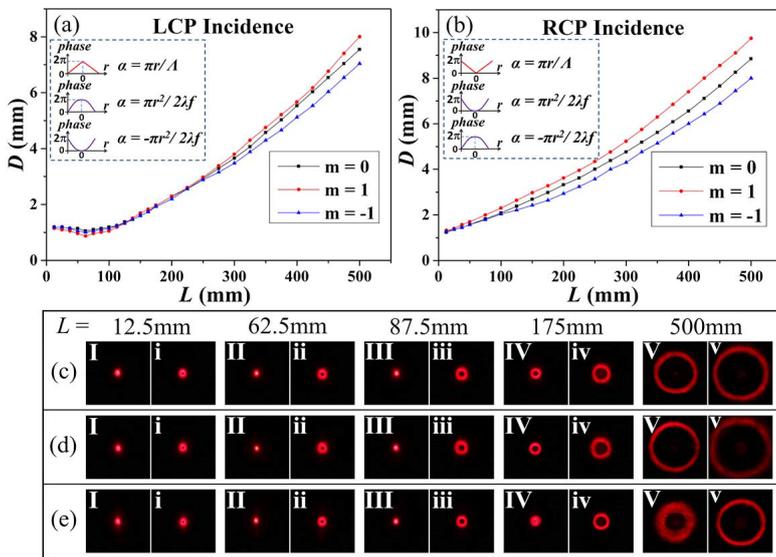


Fig. 15. Comparison of the diffraction properties of three PB axilenses (PBALs). Diagrams of the diffracted ring diameter (D) vs. propagation distance (L) for three PBALs under (a) the left-handed circularly polarized (LCP) and (b) the right-handed circularly polarized (RCP) incident beams. The inserts in (a) and (b) show mutually reversed phase profiles for the corresponding director distributions under different circularly polarized beams. The diffraction patterns for (c) PBAL-I ($m = 0$), (d) PBAL-II ($m = 1$), and (e) PBAL-III ($m = -1$) under (I–V) LCP and (i–v) RCP incident beams at representative distances [47].

The response time vs. the driving frequency, at different driving voltages, is shown in Fig. 17. Even at small driving voltages, the reflective FLC cell still maintains the contrast ratio (CR) enough for the display, $CR > 10000 : 1$. The response time of the reflective FLC cell at 5 kHz and the electric field of 5 V was around 14 μ s. Such a fast-response time allows us to drive the FLC cell even at a very high frequency of 5 kHz (Fig. 17).

Novel photoaligned FLC devices may include FSC FLC with a high resolution, low power consumption and extended color gamut, which can be used in the screens of portable computers, mobile phones, personal digital assistants. The switchable goggles and lenses based on new FLC prototypes can be efficiently applied in the new generations of switchable 2D/3D LCD TV. The FSC FLC micro-display, which is one

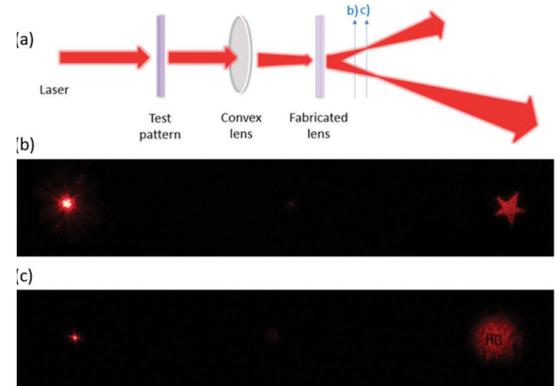


Fig. 16. (a) Schematic optical setup of the system with a screen placed at position (b) when a pentagram is used as the test pattern and (c) when the test pattern is changed to the letters “HG” [48].

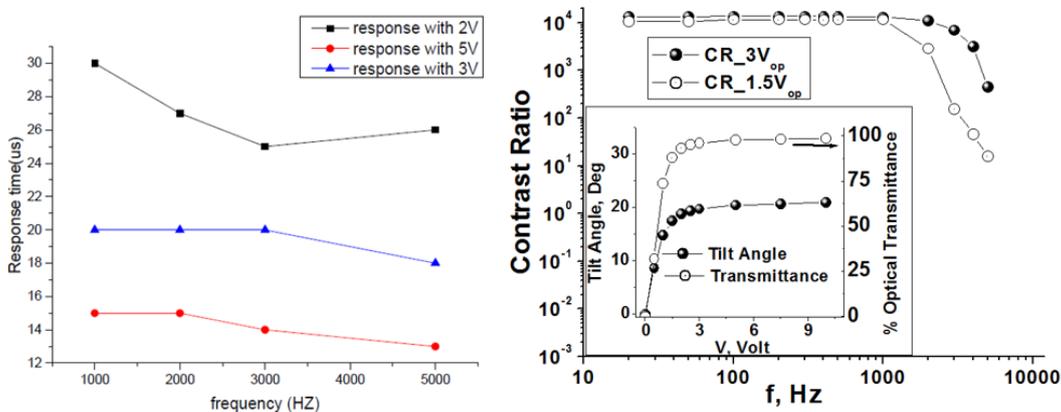


Fig. 17. Left: response time vs. driving frequency at different driving voltages [56]. Right: electro-optical response of the photoaligned ESHFLC [12].

of the most advanced technologies for pico-projectors, can be also made on the basis of new materials and electro-optical modes in FLC [12]. The photoalignment technology enables to solve the key problems usually faced in FLC applications, such as (i) quality of FLC alignment on sufficiently large surface area; (ii) appropriate adjustable anchoring energy and pretilt angle; (iii) low loss in the alignment layers due to their small thickness, *etc.* [12].

Future development of novel photoaligned fast FSC FLC is aimed at: (i) further fundamental study of the new appropriate electro-optical modes used for switching; (ii) better understanding of the physical mechanisms of FLC interaction with a photoaligned surface of different photosensitive nature to produce a stable alignment with a controllable anchoring energy and pretilt angle over a sufficiently large surface area; (iii) development of new fast-response FLC materials with fast switching and a sufficient number of switchable grey levels (V-shape switching); (iv) implementation of the working prototypes of novel FSC FLC displays; (v) investigation of operation modes to allow the use of efficient addressing of FLC.

CONCLUSIONS

The LC photoalignment and photopatterning technology for new display and photonic applications

REFERENCES

1. Ichimura K. Photoalignment of Liquid-Crystal Systems. *Chem. Rev.* 2000;100(5):1847-1873. <https://doi.org/10.1021/cr980079e>
2. Schadt M., Seiberle H., Schuster A. Optical patterning of multidomain liquid-crystal displays with wide viewing angles. *Nature.* 1996;381(6579):212-215. <https://doi.org/10.1038/381212a0>
3. O'Neill M., Kelly S.M. Photoinduced surface alignment for liquid crystal display. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2000;33(10):R67-R84. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/33/10/201>
4. Gibbons W.M., Shannon P.J., Sun S.-T., Swetlin B.J. Surface-mediated alignment of nematic liquid crystals with polarized laser light. *Nature.* 1991;351(6321):49-50. <https://doi.org/10.1038/351049a0>
5. Chatelain P. Sur l'orientation des cristaux liquides par les surfaces frottées. *Bulletin de Minéralogie.* 1943;66(1-6):105-130 (in French). <https://doi.org/10.3406/bulmi.1943.4528>
6. Janning J.L. Thin film surface orientation for liquid crystals. *Appl. Phys. Lett.* 1972;21(4):173-174. <https://doi.org/10.1063/1.1654331>
7. Chigrinov V.G., Kozenkov V.M., Kwok H.S. *Photoalignment of Liquid Crystalline Materials: Physics and Applications.* Wiley; 2008. 248 p.
8. Yaroshchuk O., Reznikov Y. Photoalignment of liquid crystals: Basics and current trends. *J. Mater. Chem.* 2012;22(2):286-300. <https://doi.org/10.1039/C1JM13485J>
9. Nishikawa M., Taheri B., and West J.L. Mechanism of unidirectional liquid-crystal alignment on polyimides with linearly polarized ultraviolet light exposure. *Appl. Phys. Lett.* 1998;72:2403-2405. <https://doi.org/10.1063/1.121390>
10. Gong S., Kanicki J., Ma L., Zhong J. Ultraviolet-light induced liquid-crystal alignment on polyimide films. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1999;38:5996-6004. <https://doi.org/10.1143/JJAP.38.5996>
11. Dyadyusha A.G., Marusii T.Ya., Reznikov Yu.A., Khizhnyak A.I., Reshetnyak V.Yu. Orientational effect due to a change in the anisotropy of the interaction between a liquid crystal and a bounding surface. *JETP Lett.* 1992;56:17-21.
12. Chigrinov V.G., Kwok H.S. *Photoalignment of liquid crystals: applications to fast response ferroelectric liquid crystals and rewritable photonic devices.* In: *Progress in Liquid Crystal Science and Technology: in Honor of Shunsuke Kobayashi's 80th Birthday.* Singapore: World Scientific; 2013. p. 199-226. https://doi.org/10.1142/9789814417600_0009
13. Chigrinov V.G. *Liquid Crystal Photonics.* Nova Science Publishers; 2014. 204 p. ISBN: 978-1-62948-315-3
14. Xu P., Chigrinov V., Kwok H.S. Optical analysis of a liquid-crystal switch system based on total internal reflection. *J. Opt. Soc. Am. A.* 2008;25(4):866-873. <https://doi.org/10.1364/JOSAA.25.000866>
15. Muravsky A., Chigrinov V. *Optical switch based on nematic liquid crystals.* IDW'05 Digest; 2005. 223 p.
16. Maksimochkin A.G., Pasechnik S.V., Tsvetkov V.A., Yakovlev D.A., Maksimochkin G.I., Chigrinov V.G. Electrically controlled switching of light beams in the plane of liquid crystal layer. *Opt. Commun.* 2007;270:273-279. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2006.09.014>

is a prominent research area. Such elements have started to appear in displays and on the photonics market. The electro-optical modes are used for light polarization rotation, voltage controllable diffraction, and fast switching of the LC refractive index. The photoalignment technique makes it possible to develop new LC fiber components. Photo-aligning materials are used to align LC in super-thin photonic holes, curved and 3D surfaces, and as cladding layers in micro-ring silicon-based resonators. The prototypes of new efficient LC photonic devices, such as optically rewritable LC E-paper, waveguides, and voltage controllable diffraction gratings are envisaged. The polarization controllers, polarization rotators, VOA, and other passive LC optical elements for fiber communication networks are in development.

We hope that this review can be interesting not only to a wide range of engineers, scientists, and managers, who are willing to develop new LC displays or other LC photonic devices and optical components, but also to researchers in other practically important fields, where the formation of new highly-ordered structures of organic molecules is desirable.

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

The author declares no conflicts of interest.

17. Zhuang Z., Suh S.W., Patel J.S. Polarization controller using nematic liquid crystals. *Opt. Lett.* 1999;24:694. <https://doi.org/10.1364/OL.24.000694>
18. Ertman S., Srivastava A.K., Chigrinov V.G., Chychłowski M.S., Woliński T.R. Patterned alignment of liquid crystal molecules in silica micro-capillaries. *Liq. Cryst.* 2013;40(1):1-6. <https://doi.org/10.1080/02678292.2012.725869>
19. Du F., Lu Y.-Q., Wu S.-T. Electrically tunable liquid-crystal photonic crystal fiber. *Appl. Phys. Lett.* 2004;85(12):2181-2183. <https://doi.org/10.1063/1.1796533>
20. Haakestad M.W., Alkeskjold T.T., Nielsen M.D., Scolari L., Riishede J., Engan H.E., Bjarklev A. Electrically tunable photonic bandgap guidance in a liquid-crystal-filled photonic crystal fiber. *IEEE Photonic. Tech. L.* 2005;17(4):819-821. <https://doi.org/10.1109/LPT.2004.842793>
21. Scolari L., Alkeskjold T.T., Riishede J., Bjarklev A., Hermann D.S., Anawati, Nielsen M.D., Bassi P. Continuously tunable devices based on electrical control of dual-frequency liquid crystal filled photonic bandgap fibers. *Opt. Express.* 2005;13(19):7483-7496. <https://doi.org/10.1364/OPEX.13.007483>
22. Valyukh I., Arwin H., Chigrinov V., Valyukh S. UV-induced in-plane anisotropy in layers of mixture of the azo-dyes SD-1/SDA-2 characterized by spectroscopic ellipsometry. *Phys. Status Solidi C.* 2008;5(5):1274-1277. <https://doi.org/10.1002/pssc.200777881>
23. Cimrova V., Neher D., Hilderbrandt R., Hegelich M., von der Lieth A., Marowsky G., Hagen R., Kostromine S., Bieringer T. Comparison of the birefringence in an azobenzene-side-chain copolymer induced by pulsed and continuous-wave radiation. *Appl. Phys. Lett.* 2002;81:1228. <https://doi.org/10.1063/1.1499766>
24. Kiselev A.D., Pasechnik S.V., Shmeliova D.V., Chopik A.P., Semerenko D.A., Dubtsov A.V. Waveguide Propagation of Light in Polymer Porous Films Filled with Nematic Liquid Crystals. *Advances in Condensed Matter Physics.* 2019;1539865. <https://doi.org/10.1155/2019/1539865>
25. Presnyakov V., Asatryan K., Galstian T., Chigrinov V. Optical polarization grating induced liquid crystal microstructure using azo-dye command layer. *Opt. Express.* 2006;14:10558-10564. <https://doi.org/10.1364/OE.14.010558>
26. Wang X.Q., Srivastava A.K., Fan F., Zheng Z.G., Shen D., Chigrinov V.G., Kwok H.S. Electrically/optically tunable photo-aligned hybrid nematic liquid crystal Damman grating. *Opt. Lett.* 2016;41:5668-5671. <https://doi.org/10.1364/OL.41.005668>
27. Luo D., Dai H.T., Sun X.W. Polarization tunable circular Damman grating generated from azo-dye doped nematic liquid crystals. *Proceedings of SPIE.* 2011;7934:79340H. <https://doi.org/10.1117/12.874139>
28. Luo D., Sun X.W., Dai H.T., Demir H.V. Polarization-dependent circular Damman grating made of azo-dye-doped liquid crystals. *Appl. Opt.* 2011;50(15):2316-2321. <https://doi.org/10.1364/AO.50.002316>
29. Wang X., Wu S., Yang W., Yuan C., Li X., Liu Z., Tseng M., Chigrinov V.G., Kwok H., Shen D., Zheng Z. Light-Driven Liquid Crystal Circular Damman Grating Fabricated by a Micro-Patterned Liquid Crystal Polymer Phase Mask. *Polymers.* 2017;9:380. <https://doi.org/10.3390/polym9080380>
30. Zhao X., Bermak A., Boussaid F. A low cost CMOS polarimetric ophthalmoscope scheme for cerebral malaria diagnostics. *IFIP Advances in Information and Communication Technology.* 2012;379 AICT:1-9. https://doi.org/10.1007/978-3-642-32770-4_1
31. Slussarenko S., Murauski A., Du T., Chigrinov V., Marrucci L., Santamato E. Tunable liquid crystal q-plates with arbitrary topological charge. *Opt. Express.* 2011;19(5):4085-4090. <https://doi.org/10.1364/OE.19.004085>
32. Wei B.-Y., Liu S., Chen P., Qi S.-X., Zhang Y., Hu W., Lu Y.-Q., Zhao J.-L. Vortex Airy beams directly generated via liquid crystal q-Airy-plates. *Appl. Phys. Lett.* 2018;112(12):121101. <https://doi.org/10.1063/1.5019813>
33. Aizawa M., Ota M., Hisano K., Akamatsu N., Sasaki T., Barrett C.J., Shishido A. Direct fabrication of a q-plate array by scanning wave photopolymerization. *J. Opt. Soc. Am. B: Optical Physics.* 2019;36(5):D47-D51. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.36.000D47>
34. Huang Y.-H., Li M.-S., Fuh A.Y.-G. The application of liquid crystal q-plates for modulating Gaussian Beam. *Proceedings of the International Display Workshops.* 2013;1:196-197.
35. Wang X., Srivastava A., Chigrinov V., Kwok H. Switchable Fresnel lens based on micropatterned alignment. *Opt. Lett.* 2013;38:1775-1777. <https://doi.org/10.1364/OL.38.001775>
36. Lin L.-C., Jau H.-C., Lin T.-H., Fuh A.Y.-G. Highly efficient and polarization-independent Fresnel lens based on dye-doped liquid crystal. *Opt. Express.* 2007;15(6):2900-2906. <https://doi.org/10.1364/OE.15.002900>
37. Lin L.-C., Cheng K.-T., Liu C.-K., Ting C.-L., Jau H.-C., Lin T.-H., Fuh A.Y.-G. Fresnel lenses based on dye-doped liquid crystals. *Proceedings of SPIE.* 2008;6911:69110I. <https://doi.org/10.1117/12.762550>
38. Huang Y.-H., Huang S.-W., Chu S.-C., Fuh Y.-G. High-efficiency Fresnel lens fabricated by axially symmetric photoalignment method. *Appl. Optics.* 2012;51(32):7739-7744. <https://doi.org/10.1364/AO.51.007739>
39. Wang X.Q., Fan F., Du T., Tam A.M., Ma Y., Srivastava A.K., Chigrinov V.G., Kwok H.S. Liquid crystal Fresnel zone lens based on single-side-patterned photoalignment layer. *Appl. Opt.* 2014;53:2026-2029. <https://doi.org/10.1364/AO.53.002026>
40. Wang X.Q., Yang W.Q., Liu Z., Duan W., Hu W., Zheng Z.G., Shen D., Chigrinov V.G., Kwok H.S. Switchable Fresnel lens based on hybrid photo-aligned dual frequency nematic liquid crystal. *Opt. Mater. Express.* 2017;7:8-15. <https://doi.org/10.1364/OME.7.000008>
41. Tam A.M.W., Fan F., Du T., Hu W., Zhang W., Zhao C., Wang X., Ching K.L., Li G., Luo H., Chigrinov V.G., Wen S., Kwok H.S. Bifocal Optical-Vortex Lens with Sorting of the Generated Nonseparable Spin-Orbital Angular-Momentum States. *Phys. Rev. Applied.* 2017;7:034010. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.7.034010>
42. Duan W., Chen P., Ge S.-J., Wei B.-Y., Hu W., Lu Y. Helicity-dependent forked vortex lens based on photo-patterned liquid crystals. *Opt. Express* 2017;25(13):14059-14064. <https://doi.org/10.1364/OE.25.014059>
43. He Z., Lee Y.-H., Chen R., Chanda D., Wu S.-T. Switchable Pancharatnam-Berry microlens array with nano-imprinted liquid crystal alignment. *Opt. Lett.* 2018;43(20):5062-5065. <https://doi.org/10.1364/OL.43.005062>

44. Zhan T., Xiong J., Lee Y.-H., Wu S.-T. Polarization-independent Pancharatnam-Berry phase lens system. *Opt. Express*. 2018;26(26):35026-35033. <https://doi.org/10.1364/OE.26.035026>
45. Duan W., Chen P., Ge S.-J., Liang X., Hu W. A fast-response and helicity-dependent lens enabled by micro-patterned dual-frequency liquid crystals. *Crystals*. 2019;9(2):111. <https://doi.org/10.3390/cryst9020111>
46. Li S., Liu Y., Li Y., Liu S., Chen S., Su Y. Fast-response Pancharatnam-Berry phase optical elements based on polymer-stabilized liquid crystal. *Opt. Express*. 2019;27(16):22522-22531. <https://doi.org/10.1364/OE.27.022522>
47. Ren J., Wang W., Yang W., Yuan C., Zhou K., Li X., Tam A.M., Meng C., Sun J., Chigrinov V., Kwok H., Wang X., Zheng Z., Shen D. Micro-patterned liquid crystal Pancharatnam-Berry axilens. *Chin. Opt. Lett.* 2018;16:062301. <https://www.osapublishing.org/col/abstract.cfm?uri=col-16-6-062301>
48. Zhou Y., Yin Y., Yuan Y., Lin T., Huang H., Yao L., Wang X., Tam A.M.W., Fan F., Wen S. Liquid crystal Pancharatnam-Berry phase lens with spatially separated focuses. *Liq. Cryst.* 2019;46(7):995-1000. <https://doi.org/10.1080/02678292.2018.1550820>
49. Ke Y., Liu Y., Zhou J., Liu Y., Luo H., Wen S. Optical integration of Pancharatnam-Berry phase lens and dynamical phase lens. *Appl. Phys. Lett.* 2016;108(10):101102. <https://doi.org/10.1063/1.4943403>
50. Chen H.-T., Taylor A.J., Yu N. A review of metasurfaces: Physics and applications. *Rep. Prog. Phys.* 2016;79(7):076401. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/79/7/076401>
51. Lagerwall S.T. *Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystals*. Weinheim: Wiley-VCH; 1999.
52. Favalora G.E., Napoli J., Hall D.M., Dorval R.K., Giovinco M.G., Richmond M.J., Chun W.S. 100 million-voxel volumetric display. *Proceedings of SPIE*. 2002;4712:300-312. <https://doi.org/10.1117/12.480930>
53. Nagaraj M., Panarin Y.P., Manna U., Vij J.K., Keith C., Tschierske C. Electric field induced biaxiality and the electro-optic effect in a bent-core nematic liquid crystal. *Appl. Phys. Lett.* 2010;96(1):011106. <https://doi.org/10.1063/1.3280817>
54. Kim D.-W., Yu C.-J., Lim Y.-W., Na J.-H., Lee S.-D. Mechanical stability of a flexible ferroelectric liquid crystal display with a periodic array of columnar spacers. *Appl. Phys. Lett.* 2005;87(5):051917. <https://doi.org/10.1063/1.2007856>
55. Kumar A., Prakash J., Deshmukh A.D., Haranath D., Silotia P., Biradar A.M. Enhancing the photoluminescence of ferroelectric liquid crystal by doping with ZnS quantum dots. *Appl. Phys. Lett.* 2012;100(13):134101. <https://doi.org/10.1063/1.3698120>
56. Shi L., Ma Y., Srivastava A., Chigrinov V., Kwok H.S. *Field Sequential Color Displays based on Reflective Electrically Suppressed Helix Ferroelectric Liquid Crystal*. SID – 2015 International Symposium. 2015; San Jose, CA, USA.
57. Srivastava A.K., Shi L., Kwok H.S. Modern display applications based on ESH ferroelectric liquid crystals. *Proceedings of the International Display Workshops*. 2018;1:62-65.

About the author:

Vladimir G. Chigrinov, Dr. of Sci. (Physics), Professor, Honorary Member of the International Display Society, School of Physics and Optoelectronic Engineering, Foshan University (18, Jiang-Wan-Yi-Lu, Chancheng, Foshan, Guangdong, 528000, P.R. China). E-mail: eechigr@ust.hk. Scopus Author ID: 35601969500, ResearcherID: I-7648-2013, <https://orcid.org/0000-0003-0593-2555>

Об авторе:

Чигринов Владимир Григорьевич, доктор физико-математических наук, профессор, почетный член Международного дисплейного общества, Школа физики и оптоэлектронного инжиниринга, Фощаньский университет (18, Jiang-Wan-Yi-Lu, Chancheng, Foshan, Guangdong, 528000, P.R. China). E-mail: eechigr@ust.hk. Scopus Author ID: 35601969500, ResearcherID: I-7648-2013, <https://orcid.org/0000-0003-0593-2555>

Поступила: 23.01.2020; Получена после доработки: 28.02.2020; Принята к опубликованию: 10.04.2020.
Submitted: January 23, 2020; Reviewed: February 28, 2020; Accepted: April 10, 2020.

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-2-21-29>



УДК 66.092.57: (546.263.3-31+546.264-31)

Никелевые катализаторы для процесса очистки азотоводородной смеси от оксидов углерода

Е.З. Голосман[@], В.Н. Ефремов, А.В. Кашинская

ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», Новомосковск, Тульская область, 301660 Россия

[@]Автор для переписки, e-mail: evgolosman@yandex.ru

Цели. Настоящее исследование посвящено разработке никелевого катализатора нового поколения для очистки азотоводородной смеси от оксидов углерода, который должен аккумулировать лучшие качества контактов серии НИАП-07.

Методы. Использованы дериватографический и рентгенографический методы анализа; методы температурно-программированного восстановления, разложения и совместного температурно-программированного разложения и восстановления; низкотемпературная адсорбция азота (определение удельной поверхности). Механическая прочность определялась на приборе МП-2С раздавливанием гранул с приложением нагрузки на торец. Химический состав и каталитическую активность определяли по методикам ТУ 2178-003-00209510.

Результаты. Выполнены исследования никель-алюмокальциевого катализатора метанирования на всех стадиях его приготовления. Показано, что при смешении гидросокарбоната никеля с активным оксидом алюминия в присутствии водного раствора аммиака происходит образование гидросокарбоалюмината никеля, являющегося предшественником активного компонента катализатора, и установлена его химическая формула. Обнаружено, что величина механической прочности катализатора определяется количеством технического алюмината кальция, добавляемого в Ni-Al композицию. Оптимизированы составы катализатора, имеющего различное содержание активного компонента.

Выводы. Разработанный катализатор имеет пониженную температуру активации, высокую каталитическую активность и термостабильность, большую механическую прочность, устойчивость к воздействию органических и щелочных абсорбентов-поглотителей углекислого газа. Катализатор может изготавливаться в форме кольца, цилиндрических таблеток и экструдатов с различными геометрическими размерами.

Начата промышленная эксплуатация катализатора в установке метанирования ООО «Ставролен», г. Буденновск, Ставропольский край, Россия.

Ключевые слова: гидрирование, оксиды углерода, никелевый катализатор, фазовый состав, механическая прочность, активация, каталитическая активность, промышленное внедрение.

Для цитирования: Голосман Е.З., Ефремов В.Н., Кашинская А.В. Никелевые катализаторы для процесса очистки азотоводородной смеси от оксидов углерода. *Тонкие химические технологии.* 2020;15(2):21-29.

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-2-21-29>

Nickel catalysts for nitrogen–hydrogen mixture purification from carbon oxides

Evgeniy Z. Golosman[@], Vasiliy N. Efremov, Anna V. Kashinskaya

NIAP-KATALIZATOR, Novomoskovsk, Tula oblast, 301660 Russia

[@]Corresponding author, e-mail: evgolosman@yandex.ru

Objectives. This study is devoted to developing new-generation nickel (Ni) catalysts for the purification of a nitrogen–hydrogen mixture from carbon oxides, which should encompass the best qualities of the NIAP-07-series solid catalysts.

Methods. This study used derivatographic and radiographic methods; temperature-programmed recovery, decomposition, and joint temperature-programmed decomposition and recovery; and low-temperature nitrogen adsorption (specific surface determination). The mechanical strength of catalysts was determined using an MP-2C device by crushing granules with an applied load on the end face. The chemical composition and catalytic activity were determined by the methods of TU 2178-003-00209510 Technical Conditions.

Results. Many studies regarding Ni–aluminum (Al)–calcium (Ca) methanation catalyst at all stages of its preparation have been conducted. It is demonstrated that Ni hydroxycarboxaluminates, a precursor of the active component of the catalyst, is formed when Ni hydroxycarbonate is mixed with active alumina in the presence of an aqueous solution of ammonia, and its chemical formula is established. Moreover, it was found that the mechanical strength of the catalyst is determined by the amount of industrial Ca aluminate added to the Ni–Al composition. The compositions of catalysts with different contents of the active component have been optimized.

Conclusions. The developed catalyst has a low activation temperature and high catalytic activity, thermal stability, and mechanical strength and is resistant to organic and alkaline carbon dioxide absorbers. The catalyst can be produced in the form of a ring, cylindrical tablets, and extrudates of various geometric sizes. The methanation unit at Stavrolen (Budennovsk, Stavropol krai, Russia) has begun commercially operating the catalyst.

Keywords: hydrogenation, carbon oxides, nickel catalyst, phase composition, mechanical strength, activation, catalytic activity, industrial use.

For citation: Golosman E.Z., Efremov V.N., Kashinskaya A.V. Nickel catalysts for nitrogen–hydrogen mixture purification from carbon oxides. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2020;15(2):21-29 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-2-21-29>

ВВЕДЕНИЕ

Тонкая очистка азотоводородной смеси (синтез-газа) от оксидов углерода применяется в крупнотоннажных производствах синтетического аммиака. Качество катализаторов метанирования определяет производительность, стабильность работы и технико-экономические показатели подобных производств. Катализаторы метанирования производятся рядом инофирм. В Российской Федерации катализаторы метанирования производятся в г. Новомосковске катализаторным производством ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР».

Катализаторы метанирования в качестве активного компонента содержат никель, являются металлооксидными, имеют высокую температуру восстановления, изготавливаются с использованием различных носителей и различаются геометрической формой. Выпускаемые в РФ катализаторы серии

НКМ (НИАП-07 и ТО-2М)¹ нашли широкое применение в химической, нефтехимической и других отраслях промышленности.

Увеличение регламентной производительности агрегата синтеза аммиака с 1360 до 1700 т/сутки обусловило уменьшение температуры синтез-газа на входе в метанатор до 270–290 °С, что потребовало проведения работ по усовершенствованию катализаторов метанирования. Усовершенствование катализаторов должно идти в следующих направлениях: 1) разработка технологии, которая позволяла бы получить активный компонент никель в высокодисперсном состоянии; 2) создание технологии приготовления катализатора с пониженной температурой

¹ Технические условия ТУ 2178-003-00209510-2006. Катализаторы метанирования. [Технические условия ТУ 2178-003-00209510-2006. Катализаторы метанирования (Technical Conditions TU 2178-003-00209510-2006. Methanation catalysts) (in Russ.)].

активации (220–230 °С), который может эксплуатироваться при больших объемных скоростях; 3) обеспечение возможности изготовления катализатора различной геометрической формы (цилиндрические таблетки, кольца, экструдаты и экструдаты с отверстием).

Настоящее исследование посвящено разработке катализатора нового поколения, который должен аккумулировать лучшие качества контактов серии НИАП-07.

Объектом исследования являлся никель-алюмокальциевый катализатор. В качестве сырья для его приготовления использованы гидроксокарбонат никеля (ГКН), активный оксид алюминия, технический алюминат кальция (таллом) и водный раствор аммиака.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для определения фазового состава и дисперсности кристаллитов проводили рентгенографические исследования с использованием дифрактометра ДРОН-3 (CuK_α-излучение с графитовым монохроматором на отраженном пучке). Для идентификации фаз использовали базу данных Международного комитета порошковых дифракционных стандартов (JCPDS – Joint committee on powder diffraction standards). Комплексные термические исследования осуществляли с применением оптического дериватографа марки ОД-103 (скорость линейного подъема температуры 5 °С/мин.). Общую удельную поверхность определяли по низкотемпературной адсорбции азота. Общую пористость рассчитывали по данным истинной и кажущейся плотности. Насыпную плотность рассчитывали по формуле

$$\rho = (m_1 - m_2)/V,$$

где m_1 – масса мерного цилиндра с поглотителем, кг;
 m_2 – масса мерного цилиндра без поглотителя, кг;
 V – объем цилиндра, дм³.

Механическая прочность определялась на приборе МП-2С раздавливанием гранул с приложением нагрузки на торец. Химический состав и каталитическую активность в процессе метанирования на пилотной установке при давлении 3.0 МПа и объемной скорости $W = 4000 \text{ ч}^{-1}$ определяли по методикам, приведенным в ТУ 2178-003-00209510. Исследования процессов разложения и активации проводили с использованием метода температурно-программированного разложения (ТПР) и восстановления (ТПВ) на термохроматографической установке.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Разработка катализатора базировалась на многолетнем опыте эксплуатации катализаторов метанирования [1–9] и, в частности, серии НИАП-07 (НКМ), а также на результатах исследования катализаторов смешанного типа [10–18].

Основу катализатора метанирования нового поколения НИАП-07-07 (НКМ-7) составляет никель-алюминиевая композиция, которая является прекурсором, отвечающим за каталитические свойства. Было установлено, что наиболее глубокое взаимодействие между гидроксокарбонатом никеля и активным оксидом алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) происходит при соотношении $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ не более 1.2.

Для выявления различий процесса синтеза никель-алюминиевой композиции выполнены рентгенографические исследования образцов 1–4, отличающихся концентрацией водного раствора аммиака, применяющегося при приготовлении (табл. 1), а также не подвергнутой обработке механической смеси $\text{ГКН} + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Для определения межплоскостного расстояния для всех исследуемых образцов была прописана на скорости 0.25°/мин в области углов $2\theta = 8\text{--}14^\circ$ линия 100%-ой интенсивности, соответствующая отражению от плоскости hkl 003 для соединения гидроксокарбоалюмината никеля (ГКАН). В соответствии с данными, приведенными в карточке 15-0087 (база данных PCPDF-WIN версии 1999 г.),

Таблица 1. Влияние концентрации водного раствора аммиака на величину межплоскостного расстояния никельсодержащей фазы

Table 1. The effect of the concentration of an aqueous solution of ammonia on the interplanar spacing of the Ni-containing phase

№ образца Sample №	$C_{\text{NH}_4\text{OH}}$, %	d , Å
Механическая смесь $\text{ГКН} + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Mechanical mixture $\text{NHC} + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Без обработки Unprocessed	5.2
Тальковит / Talcovite ($\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	–	7.54
1	0	7.6
2	5.0	7.8
3	15.0	7.8
4	25.0	7.8

никельсодержащая фаза $Ni_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ (*мальковит*) имеет межплоскостное расстояние $d = 7.54 \text{ \AA}$ и гексагональную решетку.

С использованием данных рентгенографического метода анализа были определены межплоскостные расстояния образовавшейся никельсодержащей фазы (табл. 1).

Рентгенографическим методом анализа было установлено отсутствие в фазовом составе ГКН и зафиксировано новое никельсодержащее соединение. Можно отметить, что использование на стадии приготовления водного раствора аммиака приводит к увеличению величины межплоскостного расстояния новой никельсодержащей фазы до 7.8 \AA . Увеличение межплоскостного расстояния новой образовавшейся никельсодержащей фазы свидетельствует в пользу того, что при приготовлении на стадии смешения происходит химическое взаимодействие между ГКН и оксидом алюминия с внедрением в структуру ГКН аниона $[Al(OH)_4]^{-1}$ за счет его анионного обмена на CO_3^{-2} [19].

Анализ полученных данных показывает, что межплоскостное расстояние этого соединения независимо от концентрации водного раствора аммиака остается постоянным и равно 7.8 \AA (табл. 1). Это позволяет сделать предположение, что и дисперсность этой никельсодержащей фазы в приготовленных образцах также будет постоянной. Рентгенографические исследования активированных образцов 1–4 показали, что дисперсность Ni в них не изменяется и ее значение находится на уровне $60\text{--}70 \text{ \AA}$. Поскольку образовавшееся никельсодержащее соединение является прекурсором никелевого катализатора метанирования марки НИАП-07-07 (НКМ-7), приготовленного методом «химического смешения» исходных компонентов сырья в водноаммиачной среде,

особый интерес представляет исследование состава этого соединения. Анализ экспериментальных данных, полученных с применением дериватографического и рентгенографического методов анализа, температурно-программированного восстановления, разложения и совместного температурно-программированного разложения и восстановления, позволил установить, что в структуру никелевой составляющей Ni–Al композиции после её обработки водным раствором аммиака наряду с Ni входят анионы $[Al(OH)_4]^{-1}$, CO_3^{-2} и OH^{-1} . Таким образом, данное соединение представляет собой гидроксокарбоалюминат никеля. Экспериментальным путем было установлено, что образующийся в процессе приготовления Ni–Al композиции ГКАН близок по своей структуре к ГКН.

Для того чтобы приготовить никелевый алюмо-алюмокальциевый катализатор, содержащий 25 (п.1), 28 (п.2), 31 (п.3) и 36 (п.4) масс. % NiO, в никель-алюминиевую композицию добавляли в различном количестве алюминат кальция. В табл. 2 приведены расчетные данные химического состава катализаторной шихты. Можно отметить, что минимальное количество алюмината кальция равно 28% будет иметь катализаторная шихта, содержащая 36% NiO, а максимальное количество алюмината кальция (45.5%) – катализаторная шихта, содержащая 25% NiO.

Механическую смесь, состоящую из непрокаленной никель-алюминиевой массы, алюмината кальция и графита, формовали в виде колец с внешним диаметром 10 мм и таблеток с диаметром 6 мм.

В табл. 3 приведены данные по фазовому составу, механической прочности и насыпной плотности готового катализатора, прошедшего стадию гидротермальной обработки (ГТО).

Таблица 2. Расчетные содержания компонентов в катализаторной шихте
Table 2. Calculated content of the components in the catalyst mixture

№ партии Batch №	1	2	3	4
NiO–Al ₂ O ₃ , масс. % NiO–Al ₂ O ₃ , mass %	54.5	61	67.6	72
Алюминат кальция, масс. % Calcium Aluminate, mass %	45.5	39	32.4	28

Таблица 3. Фазовый состав, механическая прочность и насыпная плотность готового катализатора с различным содержанием NiO–Al₂O₃ и алюмината кальция
Table 3. Phase composition, mechanical strength, and bulk density of the finished catalyst with different contents of NiO–Al₂O₃ and Ca aluminate

№ партии Batch №	Фазовый состав Phase composition	Механическая прочность, МПа Mechanical strength, MPa	γ, кг/дм ³ γ, kg/dm ³
1	ГКАН, γ-Al ₂ O ₃ , C ₃ AH ₆ , Al(OH) ₃ , CaCO ₃ , графит Ni hydroxocarboaluminumate, γ-Al ₂ O ₃ , C ₃ AH ₆ , Al(OH) ₃ , CaCO ₃ , graphite	78	1.05
2		75	1.07
3		67	1.07
4		64	1.08

При равных значениях механической прочности всех исследуемых опытных партий после таблеточной машины и в готовом катализаторе ее величины различаются (табл. 3).

Увеличение механической прочности катализатора после проведения стадии ГТО с 15–17 МПа до 64–78 МПа объясняется тем, что добавляемый в Ni–Al композицию алюминат кальция выполняет роль гидравлического вяжущего, который в процессе гидротермальной обработки гидратирует, а продукты гидратации в виде высокоосновного алюмината кальция ($C_3AH_6-3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$) и гидроксида алюминия модификации гиббсит образуют механически прочный каркас катализатора. Малые усилия прессования и применение ГТО способствуют тому, что в готовом катализаторе практически отсутствуют внутренние микронапряжения, оказывающие негативное воздействие на механическую прочность в процессе активации и при дальнейшей его эксплуатации.

Для определения минимальной температуры активации были проведены исследования с привлечением метода ТПВ. Исследования показали, что процесс активации катализатора НИАП-07-07 совмещен с процессом разложения никелевой составляющей (ГКАН) и является многостадийным.

Начиная с температуры 210–220 °С, происходит разложение гиббсита до $\gamma-Al_2O_3$ и воды, а также удаление из ГКАН межслоевой воды. Одновременно с этим образуется и восстанавливается до Ni некоторое

количество высокодисперсного NiO. Процесс удаления межслоевой воды сопровождается образованием высокодисперсной фазы гидроксоалюмината никеля, который при дальнейшем нагревании в потоке водорода разлагается с выделением в газовую фазу CO_2 . В этом же температурном интервале (270–370 °С) начинает интенсивно активироваться NiO. Максимальная скорость активации NiO на этой стадии достигается при 330 °С. Основная часть NiO восстанавливается в интервале температур 380–650 °С.

В табл. 4 приведены результаты исследований каталитической активности в реакции метанирования исследуемых катализаторов, имеющих различное содержание активного компонента. Для сравнения в табл. 4 приведена также каталитическая активность катализатора НИАП-07-01, содержащего 39% NiO, который используется в качестве стандартного образца для оценки правильности работы установки. Содержание CO в азотоводородной смеси на входе в реактор метанирования находилось в пределах 0.65–0.72 об. %, что в 2–3 раза больше, чем его содержание перед промышленным метанатором.

Анализ представленных экспериментальных данных по каталитической активности исследуемых катализаторов показывает, что после активации при 210 °С не достигается регламентное значение CO в очищенном газе (<10 ppm). Однако, повышение температуры активации всего на 10 °С привело к тому, что катализаторы независимо от содержания активного компонента проявляют одинаковую каталитическую

Таблица 4. Каталитическая активность никелевых катализаторов в процессе метанирования
Table 4. The catalytic activity of Ni catalysts during the methanation process

Температура активации, °С Activation temperature, °С	Остаточное содержание CO в очищенном газе, ppm The residual CO content in the purified gas, ppm				Содержание CO в очищаемом газе, об. % CO content in the purified gas, vol %
	НИАП-07-01 NIAP-07-01	НИАП-07-07 NIAP-07-07			
	масс. % NiO / mass % NiO				
	39	25	31	36	
После 210 After 210	>10	>10	>10	>10	0.70
После 220 After 220	0.00	0.00	0.00	0.00	0.70
215	0.00	0.00	0.00	0.00	
214	>10	>10	>10	>10	
После 230 After 230	0.00	0.00	0.00	0.00	0.72
215	0.00	0.00	0.00	0.00	
214	0.00	0.00	0.00	0.00	
213	0.00	>10	0.00	0.00	
208	0.00	–	0.00	0.00	
207	>10	–	>10	0.00	
202	–	–	–	0.00	
201	–	–	–	>10	

Таблица 4. Окончание
Table 4. Continued

Температура активации, °C Activation temperature, °C	Остаточное содержание СО в очищенном газе, ppm The residual CO content in the purified gas, ppm				Содержание СО в очищаемом газе, об. % CO content in the purified gas, vol %
	НИАП-07-01 NIAP-07-01	НИАП-07-07 NIAP-07-07			
	масс. % NiO / mass % NiO				
	39	25	31	36	
После 550 After 550	0.00	0.00	0.00	0.00	0.65
176	0.00	0.00	0.00	0.00	
175	0.00	>10	0.00	0.00	
171	0.00	–	0.00	0.00	
170	0.00	–	>10	0.00	
167	0.00	–	–	0.00	
166	0.00	–	–	>10	
154	0.00	–	–	–	
153	>10	–	–	–	

активность. При этом температура проскока СО в очищенном газе составляет 214 °С. Дальнейшее увеличение температуры активации до 230 °С приводит к росту каталитической активности только для образцов катализаторов, имеющих повышенное содержание активного компонента (36–39 масс. %). Необходимо отметить, что активация исследуемых катализаторов в интервале температур 220–230 °С позволяет достигать высоких значений каталитической активности, достаточной для их промышленной эксплуатации.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить, что катализатор НИАП-07-07 начинает активироваться при температуре 220 °С, что более чем на 100 °С ниже по сравнению с эксплуатирующимися в промышленности катализаторами метанирования.

Можно также отметить, что разработанные катализаторы даже с содержанием активного компонента 25–31 масс. %, будут обеспечивать устойчивую длительную эксплуатацию с соблюдением регламентных значений стадии метанирования, поскольку рабочая температура метанатора находится на уровне 300–320 °С.

Проведение процесса активации при 550 °С привело к существенному увеличению каталитической активности для всех исследуемых образцов. Можно отметить общую закономерность увеличения каталитической активности с ростом содержания активного компонента. Кроме того, было установлено, что разработанные катализаторы в течении 30 ч практически сохраняют свою каталитическую активность на уровне 165–175 °С и после перегрева при 650 °С, что подтверждает их высокую термостабильность.

В агрегатах синтеза аммиака очистка конвертированного газа от СО₂ происходит в абсорберах с применением таких поглотителей как водные щелочные растворы «Бейнфилд» и «Карсол», а также органических поглотителей в виде водных растворов моноэтаноламина (МЭА) и активированного метилдиэтаноламина (МДЭА) [20, 21]. Вследствие технологических нарушений может происходить унос абсорбентов со стадии очистки конвертированного газа от СО₂ в реактор метанирования. В большинстве случаев для никель-алюминиевых катализаторов происходит снижение активности катализаторов и увеличение газодинамического сопротивления реактора метанирования [22]. В результате проведенных исследований была установлена высокая устойчивость разработанных катализаторов к воздействию данных абсорбентов при температурах 280–320 °С [23, 24].

В 2017 г. катализатор НИАП-07-07 с пониженной температурой активации был загружен в метанатор узла метанирования СО цеха «Разделение пирогаза и получение бензола» в ООО «Ставролен», г. Буденновск, Ставропольский край, Россия. Активация катализатора осуществлялась технологическим газом. После разогрева повысили температуру в метанаторе до 220 °С с увеличением содержания СО на входе в реактор до 0.7–0.8 об. %, при нагрузке 4000–6000 м³/ч. После вывода метанатора на рабочий режим (температура на входе 235 °С, температура в зоне катализа 255 °С) суммарное остаточное содержание СО и СО₂ в очищенной метано-водородной фракции находилось на уровне менее 1 ppm. Катализатор обеспечивает необходимую степень очистки от кислородсодержащих соединений при нагрузке по исходному сырью до 16000 м³/ч.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что при выбранных условиях обработки жидкостным реагентом механической смеси гидроксокарбоната никеля и активного оксида алюминия между ними происходит химическое взаимодействие с образованием гидроксокарбоалюмината никеля. Оптимизированы составы катализатора, имеющего различные содержания активного компонента, и определены температурные области процес-

са активации предшественника активной фазы. Катализатор имеет пониженную температуру активации, высокие каталитическую активность, термостабильность и механическую прочность. Может изготавливаться из одной и той же катализаторной шихты таблетированием или экструзией в виде гранул различной геометрической формы и размеров. Катализатор внедрен в промышленность.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Справочник азотчика, под ред. Е.Я. Мельникова. М.: Химия; 1986. 512 с.
2. Очистка технологических газов, под ред. Т.А. Семеново и И.Л. Лейтеса. М.: Химия; 1977. 488 с.
3. Производство аммиака, под ред. В.П. Семенова. М.: Химия; 1985. 368 с.
4. Справочное руководство по катализаторам для производства аммиака и водорода, под ред. В.П. Семенова. Л.: Химия; 1973. 248 с.
5. Березина Ю.И., Шумилкина В.А., Семенова Т.А. и др. Катализаторы метанирования. Обзор. информ. Сер. Азотная пром-сть. М.: НИИТЭХим; 1986. 46 с.
6. Обзор и анализ работы реакторов и катализаторов на установках производства этилена и переработки пироконденсата. М.: ООО «ВНИИОС-НАУКА»; 2004. 10 с.
7. Голосман Е.З. Очистка технологических и выбросных газов с использованием промышленных цементсодержащих катализаторов. *Химическая технология*. 2000;12:25-35.
8. Вакк Э.Г., Шуклин Г.В., Лейтес И.Л. Получение технологического газа для производства аммиака, метанола, водорода и высших углеводородов: теоретические основы, технология, катализаторы, оборудование, системы управления: учеб. пособие. М.: 2011. 478 с. ISBN 978-5-98801-033-3
9. Димиденко И.М., Янковский Н.А., Степанов В.А., Никитина Э.Ф., Кравченко Б.В. Аммиак. Вопросы технологии, под общ. ред. Н.А. Янковского. Донецк: ГИК «Новая печать». ООО «Лебедь», 2001. 497 с.
10. Ефремов В.Н., Данюшевский В.Я., Греченко А.Н., Голосман Е. З., Якерсон В.И. Формирование никелевого катализатора с различным соотношением окиси алюминия и алюмината кальция. *Кинетика и катализ*. 1979;20(5):1315-1323.
11. Якерсон В.И., Голосман Е.З. Катализаторы и цементы. М.: Химия; 1992. 256 с. ISBN 5-7245-0762-5
12. Промышленный катализ в газохимии, под ред. С.В. Афанасьева. Самара: АНО «Издательство СНЦ»; 2018. 160 с.
13. Газимзянов Н.Р., Гартман В.Л. Особенности эксплуатации катализаторов метанирования на предприятиях нефтепереработки и нефтехимии. *Катализ в промышленности*. 2006;4:44-51.
14. Дульнев А.В., Обысов А.В., Дормидонтова С.Г. Способ получения катализатора метанирования: пат. 2472587 РФ. Заявка № 2011144743/04; заявл.03.11.2011; опубл. 20.01.2013. Бюл. № 2.

REFERENCES

1. Mel'nikov E.Ya. (Ed.). *Spravochnik azotchika* (Nitric directory). Moscow: Chemistry; 1986. 512 p. (in Russ.).
2. Semenova T.A., Leites I.L. (Eds.). *Ochistka tekhnologicheskikh gazov* (Process gas cleaning). Moscow: Chemistry; 1977. 488 p. (in Russ.).
3. Semenov V.P. (Ed.). *Proizvodstvo ammiaka* (Ammonia production.). Moscow: Chemistry; 1985. 368 p. (in Russ.).
4. Semenov V.P. (Ed.). *Spravochnoe rukovodstvo po katalizatoram dlya proizvodstva ammiaka i vodoroda* (Catalysts guide for ammonia and hydrogen production). Leningrad: Chemistry; 1973. 248 p. (in Russ.).
5. Berezina Yu.I., Shumilkina V.A., Semenova T.A., et al. *Katalizatory metanirovaniya. Obzorn. inform. Ser. Azot. Prom.* (Methanation catalysts. A Review. Nitrogen Industry Series). Moscow: NIITEKhim; 1986. 46 p. (in Russ.).
6. *Obzor i analiz raboty reaktorov i katalizatorov na ustanovkakh proizvodstva etilena i pererabotki pirokondensata* (Review and analysis of the operation of reactors and catalysts in plants for the production of ethylene and pyrocondensate processing). Moscow: VNIOS-NAUKA; 2004. 10 p. (in Russ.).
7. Golosman E. Z. Treatment of process and exhaust gases using industrial cement-containing catalysts. *Khimicheskaya tekhnologiya = Chemical Technology*. 2000;12:25-35 (in Russ.).
8. Vakk E.G., Shuklin G.V., Leites I.L. *Poluchenie tekhnologicheskogo gaza dlya proizvodstva ammiaka, metanola, vodoroda i vysshikh uglevodorodov: teoreticheskie osnovy, tekhnologiya, katalizatory, oborudovanie, sistemy upravleniya* (Obtaining process gas for the production of ammonia, methanol, hydrogen and higher hydrocarbons: theoretical foundations, technology, catalysts, equipment, control systems). Moscow: 2011. 478 p. ISBN 978-5-98801-033-3 (in Russ.).
9. Dimidenko I.M., Yankovskii N.A., Stepanov V.A., Nikitina E.F., Kravchenko B.V. *Ammiak. Voprosy tekhnologii* (Ammonia. Technology issues), N.A. Yankovskii (Ed.). Donetsk: GIK Novaya Pechat'. ООО Lebed'; 2001. 497 p. (in Russ.).
10. Efremov V.N., Danyushevskii V.Ya., Grechenko A.N., Golosman E.Z., Yakerson V.I. Formation of a nickel catalyst with a different ratio of aluminum oxide and calcium aluminate. *Kinetika i Kataliz = Kinetics and Catalysis*. 1979;20(5):1315-1323 (in Russ.).
11. Yakerson V.I., Golosman E.Z. *Katalizatory i tsementy* (Catalysts and cements). Moscow: Khimiya; 1992. 256 p. (in Russ.). ISBN 5-7245-0762-5
12. Afanas'ev S.V. (Ed.). *Promyshlennyy kataliz v gazokhimii* (Industrial catalysis in gas chemistry). Samara: ANO SNTs Publishing House; 2018. 160 p. (in Russ.).

15. Обысов А.В., Гартман В.Л., Вейнбендер А.Я., Сухоручкина Л.А. Способ получения никель-алюмо-хромового катализатора для окислительно-восстановительных процессов, в частности, для метанирования оксидов углерода: патент 2205068 РФ. Заявка № 2002103954/04; заявл. 18.02.2002; опубл. 27.05.2003.
16. Рождественский В.П., Полянский А.Б., Антипов А.В., Лямина Л.А. Катализатор для синтеза метана: пат. 1287356. СССР. 1984.
17. Кладова Н.В., Борисова Т.В., Качкин А.В., Макаренко М.Г. Способ получения катализатора для гидрирования ароматических соединений, для метанирования CO и CO₂: 2186623 пат. РФ. Заявка № 2001106564/04; заявл. 11.03.2001; опубл. 10.08.2002.
18. Голосман Е.З., Ефремов В.Н. Получение и очистка защитных атмосфер на промышленных катализаторах. Deutschland. Saarbucken: Palmarium Academie Publishing; 2016. 68 с. ISBN 978-3-659-72283-7
19. Нечуговский А.И., Греченко А.Н., Голосман Е.З. Изучение взаимодействия гидроксокарбонатов металлов с алуминатами кальция в водной среде. *Журн. прикл. химии*. 1990;63(8):1747-1751.
20. Лейтес И.Л., Аветисов А.К., Язвикова Н.В., Суворкин С.В., Байчток Ю.К., Дудакова Н.Б., Деев К.Н. Исследование физико-химических свойств модифицированного МДЭА-абсорбента для тонкой очистки синтез-газа от диоксида углерода в производстве аммиака. *Хим. пром. сегодня*. 2003;1:34-41.
21. Аветисов А.К., Кононов С.М., Соколов А.М., Байчток Ю.К., Суворкин С.В., Лейтес И.Л., Дерипасов В.В. Опыт модернизации отделения абсорбционной очистки агрегата синтеза аммиака АМ-70 на ОАО «Невинномысский азот» с заменой МЭА-раствора на МДЭА-сорбент российского производства. *Хим. пром. сегодня*. 2003;2:22-24.
22. Нечуева Л.Г., Березина Ю.И., Язвикова Н.В., Чудинов М.Г., Глаголева Л.И. Производство азотных удобрений. *Труды ГИАП*. 1979;55:37-44.
23. Кашинская А.В., Ефремов В.Н., Голосман Е.З., Поливанов Б.И. Исследование и внедрение в промышленность наноструктурированного никельцементсодержащего катализатора процесса метанирования. Всероссийская научно-техническая конференция «Проблемы науки». Материалы конференции. Часть 1. Химия и химическая технология. ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковский институт (филиал). Новомосковск: 2019. с. 24-36.
24. Ефремов В.Н., Голосман Е.З., Кашинская А.В., Поливанов Б.И., Полушин А.П. О разрушении активированных никелевых катализаторов метанирования под воздействием неорганических сорбентов CO₂. *Хим. пром. сегодня*. 2018;4:14-21.
13. Gazimzyanov N.R., Gartman V.L. Features of methanation catalyst operation at petrochemical and oil refining plants. *Kataliz v Promyshlennosti = Catal. Ind.* 2006;4:44-51 (in Russ.).
14. Dul'nev A.V., Obysov A.V., Dormidontova S.G. Method of producing a methanation catalyst. RF Pat. 2472587. Publ. 20.01.2013 (in Russ.).
15. Obysov A.V., Gartman V.L., Veinbender A.Ya., Sukhoruchkina L.A. Method of preparing nickel-aluminum-chromium catalyst for reduction-oxidation processes, in particular, for carbon monoxide methanation. RF Pat. 2205068. Publ. 27.05.2003 (in Russ.).
16. Rozhdestvenskii V.P., Polyanskii A.B., Antipov A.V., Lyamina L.A. Methane synthesis catalyst. USSR Inventor's Certificate 1287356. 1984 (in Russ.).
17. Kladova N.V., Borisova T.V., Kachkin A.V., Makarenko M.G. Method of synthesis of catalyst for hydrogenation of aromatic compounds, for methanation of CO and CO₂. RF Pat. 2186623. Publ. 10.08.2002 (in Russ.).
18. Golosman E.Z., Efremov V.N. *Poluchenie i ochistka zashchitnykh atmosfer na promyshlennykh katalizatorakh* (Obtaining and purification of protective atmosphere on industrial catalysts). Deutschland. Saarbucken: Palmarium Academie Publishing; 2016. 68 p. (in Russ.). ISBN 978-3-659-72283-7
19. Nechugovskii A.I., Grechenko A.N., Golosman E.Z. Study of the interaction of metal hydroxocarbonates with calcium aluminates in an aqueous medium. *Russ. J. Appl. Chem.* 1990;63(8):1747-1751 (in Russ.).
20. Leites I.L., Avetisov A.K., Yazvikova N.V., Suvorkin S.V., Baichtok Yu.K., Dudakova N.B., Deev K.N. Investigation of the physicochemical properties of the modified MDEA absorbent for fine purification of synthesis gas from carbon dioxide in the production of ammonia. *Khim. Prom. Segodnya = Chem. Ind. Today*. 2003;1:34-41 (in Russ.).
21. Avetisov A.K., Kononov S.M., Sokolov A.M., Baitchok Yu.K., Suvorkin S.V., Leites I.L., Deripasov V.V. Experience of modernization of the absorption cleaning unit of the ammonia synthesis unit AM-70 at Nevinnomyskii azot with the replacement of the MEA solution with a Russian-made MDEA sorbent. *Khim. Prom. Segodnya = Chem. Ind. Today*. 2003;2:22-24 (in Russ.).
22. Nechueva L.G., Berezina Yu.I., Yazvikova N.V., Chudinov M.G., Glagoleva L.I. Nitrogen fertilizer production. *Trudy GIAP = Procc. of GIAP*. 1979;55:37-44 (in Russ.).
23. Kashinskaya A.V., Efremov V.N., Golosman E.Z., Polivanov B. I. *Issledovanie i vnedrenie v promyshlennost' nanostryktirovannogo nikel'tsementsoderzhashchego katalizatora protsesssa metanirovaniya* (Research and implementation of a nanostructured Nickel-cement-containing catalyst for the methanation process in industry). All-Russian scientific and technical conference "Problems of science." Conference proceedings. Part 1. Chemistry and chemical technology. D.I. Mendeleev Russian State Technical University, Novomoskovsk Institute (branch). Novomoskovsk: 2019. P. 24-36 (in Russ.).
24. Efremov V.N., Golosman E.Z., Kashinskaya A.V., Polivanov B.I., Polushin A.P. About destruction of nickel catalysts of a methanation under the influence of inorganic and organic absorbents CO₂. *Khim. Prom. Segodnya = Chem. Ind. Today*. 2018;4:14-21 (in Russ.).

Об авторах:

Голосман Евгений Зиновьевич, доктор химических наук, главный научный сотрудник, ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» (301660, Россия, г. Новомосковск, Тульская область, ул. Связи, д. 10). E-mail: evgolosman@yandex.ru. <https://orcid.org/0000-0002-3805-7884>

Ефремов Василий Николаевич, кандидат технических наук, главный специалист по катализаторам, ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» (301660, Россия, г. Новомосковск, Тульская область, ул. Связи, д. 10). E-mail: vne45@yandex.ru. <https://orcid.org/0000-0002-7913-5754>

Кашинская Анна Вячеславовна, заведующая лабораторией физико-химических исследований, ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» (301660, Россия, г. Новомосковск, Тульская область, ул. Связи, д. 10). E-mail: anutka-20005@yandex.ru. <https://orcid.org/0000-0002-6629-4983>

About the authors:

Eugeny Z. Golosman, Dr. of Sci. (Chemistry), Main Researcher, NIAP-KATALIZATOR (10, Svyazi ul., Novomoskovsk, Tula oblast, 301660, Russia). E-mail: evgolosman@yandex.ru. <https://orcid.org/0000-0002-3805-7884>

Vasily N. Efremov, Cand. of Sci. (Engineering), Main Specialist on Catalysts, NIAP-KATALIZATOR (10, Svyazi ul., Novomoskovsk, Tula oblast, 301660, Russia). E-mail: vne45@yandex.ru. <https://orcid.org/0000-0002-7913-5754>

Anna V. Kashinskaya, Head of the Laboratory of Physical and Chemical Research, NIAP-KATALIZATOR (10, Svyazi ul., Novomoskovsk, Tula oblast, 301660, Russia). E-mail: anutka-20005@yandex.ru. <https://orcid.org/0000-0002-6629-4983>

*Поступила: 26.12.2019; Получена после доработки: 18.02.2020; Принята к опубликованию: 03.04.2020.
Submitted: December 26, 2019; Reviewed: February 18, 2020; Accepted: April 03, 2020.*

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-2-30-37>



УДК 544.332.2:547.494.254

Квантово-химический подход к расчету энтальпий образования ксантогенатов щелочных металлов

Ю.В. Попов¹, А.С. Долгачев², Е.В. Шишкин^{1,@}, Ю.Л. Зотов¹, В.Е. Шишкин¹

¹Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, 400005 Россия

²АО «Волжский Оргсинтез», Волжский, Волгоградская область, 404117 Россия

@ Автор для переписки, e-mail: shishkin@vstu.ru

Цели. Целью работы является исследование возможности совместного использования квантово-химических методов и корреляционного анализа для определения энтальпий образования металлосодержащих органических веществ на примере ксантогенатов щелочных металлов, которые представляют интерес как биологически активные вещества и эффективные флотореагенты.

Методы. Использованы полуэмпирические методы квантово-химических расчетов Modified Neglect of Diatomic Overlap, Austin Model 1, Recife model 1 и линейный регрессионный анализ.

Результаты. С помощью полуэмпирических методов Modified Neglect of Diatomic Overlap, Austin Model 1, Recife model 1 вычислены энтальпии образования 16 алкилксантогенатов калия и натрия, проведено сопоставление полученных результатов с экспериментальными данными. Выяснено, что наилучшая корреляция для калиевых и натриевых солей эфиров дитиоугольной кислоты наблюдается при использовании метода Austin Model 1. С помощью полученных уравнений регрессии вычислены энтальпии образования для 30 ксантогенатов, органическая часть которых содержит алкильные, циклические неароматические структуры и один или два гетероатома, такие как N, O, F, и экспериментальные данные по которым отсутствуют.

Выводы. В результате проведенного исследования была установлена превосходная корреляция между экспериментальными и рассчитанными по методу AM1 значениями энтальпий образования алкилксантогенатов калия и натрия. Полученные данные могут быть использованы для расчета теплового эффекта реакций ксантогенирования спиртов и проектирования производств соответствующих ксантогенатов.

Ключевые слова: ксантогенаты щелочных металлов, полуэмпирические квантово-химические методы расчета, корреляционный анализ, энтальпия образования.

Для цитирования: Попов Ю.В., Долгачев А.С., Шишкин Е.В., Зотов Ю.Л., Шишкин В.Е. Квантово-химический подход к расчету энтальпий образования ксантогенатов щелочных металлов. *Тонкие химические технологии*. 2020;15(2):30-37. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-2-30-37>

Quantum chemical approach to calculating the enthalpies of the formation of alkali metal xanthates

Yuriy V. Popov¹, Aleksandr S. Dolgachev², Evgeniy V. Shishkin^{1,*}, Yuriy L. Zotov¹, Veniamin E. Shishkin¹

¹Volgograd State Technical University, Volgograd, 400005 Russia

²Volzhskii Orgsintez, Volzhskii, Volgograd oblast, 404117 Russia

*Corresponding author, e-mail: shishkin@vstu.ru

Objectives. The aim of this work is to study the possibility of the joint use of quantum chemical methods and correlation analysis to determine the formation enthalpies of metal-containing organic substances using the example of alkali metal xanthates, which are of interest as biologically active substances and effective flotation reagents.

Methods. Semi-empirical methods of quantum chemical calculating (Modified Neglect of Diatomic Overlap, Austin Model 1, Recife model 1 methods) and linear regression analysis were used.

Results. Using the semi-empirical Modified Neglect of Diatomic Overlap, Austin Model 1, and Recife model 1 methods, the enthalpies of formation of 16 potassium and sodium alkyl xanthates were calculated, and the obtained results were compared with experimental data. It was found that the best correlation for potassium and sodium salts of dithiocarbonic acid esters could be observed using the Austin Model 1 method. Using the obtained regression equations, the enthalpies of formation were calculated for 30 xanthates, the organic part of which contained alkyl, cyclic non-aromatic structures, and one or two heteroatoms such as nitrogen, oxygen, and fluorine, and for which there are no experimental data.

Conclusions. As a result of the study, an excellent correlation was established between the experimental and the calculated (by the Austin Model 1 method) values of the enthalpies of formation of potassium and sodium alkyl xanthates. The data obtained can be used to calculate the thermal effect of the xanthogenesis reactions of alcohols and to design the production of the corresponding xanthates.

Keywords: alkali metal xanthates, semi-empirical quantum chemical calculation methods, correlation analysis, formation enthalpy.

For citation: Popov Yu.V., Dolgachev S.A., Shishkin E.V., Zotov Yu.L., Shishkin V.E. Quantum chemical approach to calculating the enthalpies of the formation of alkali metal xanthates. *Tonk. Khim. Tekhnol.* = *Fine Chem. Technol.* 2020;15(2):30-37 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-2-30-37>

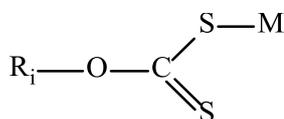
ВВЕДЕНИЕ

Термодинамические характеристики являются важнейшими параметрами вещества. Термодинамический анализ химического процесса позволяет определить направление протекания реакции, условия равновесия, ее тепловой эффект. Однако задача определения термодинамических характеристик, в первую очередь, энтальпий образования различных органических веществ, является достаточно трудоемкой, а для некоторых соединений вообще неосуществимой. В настоящее время в связи с развитием квантовой химии и компьютерных технологий термодинамические параметры многих соединений могут быть быстро рассчитаны различными методами. Однако полностью полагаться на полученные значения нельзя, и всегда необходимо сверять результаты расчетов с экспериментальными данными.

Ранее в ряде работ с помощью сочетания полуэмпирических квантово-химических методов расчета и корреляционного анализа были определены энтальпии образования многих органических соединений: циклофанов [1]; азотсодержащих гетероциклов [2]; производных адамантана [3]. Для расчетов в этих работах были использованы соединения, включающие в себя наиболее часто встречающиеся элементы в органической химии: углерод, водород, кислород, азот и серу. В настоящее время широкое применение в народном хозяйстве находят и многие другие органические вещества, которые помимо перечисленных выше элементов включают в себя также различные металлы. Расчет термодинамических характеристик веществ такого рода, как правило, затруднен. Поэтому исследование возможности совместного использования квантово-химических методов и корреляционного анализа для нахождения энтальпий образования таких соединений является актуальной задачей.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

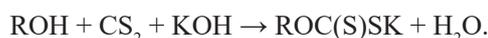
В качестве представителей исследуемой группы веществ были выбраны ксантогенаты щелочных металлов (соли O-эфиров дитиоугольной кислоты) общей формулы:



где R_1 – органическая часть молекулы; $M = Na, K$. Эти соединения находят широкое применение в качестве флотореагентов-собирателей [4], а также обладают выраженной биологической активностью [5, 6]. Номера и структуры ксантогенатов представлены в табл. 1.

Для выявления корреляции между расчетными и экспериментальными значениями энтальпии образования были выбраны 16 соединений: метиловый (I, II), этиловый (III, IV), изопропиловый (V, VI),

пропиловый (VII, VIII), бутиловый (IX, X), амиловый (XI, XII), гексиловый (XIII, XIV) и гептиловый (XV, XVI) ксантогенаты калия и натрия (нечетные номера соответствуют калиевым ксантогенатам, четные – натриевым). В литературе [7–11] присутствуют экспериментальные данные о тепловом эффекте реакций ксантогенирования соответствующих спиртов ($\Delta H_{r, 298}^0$):



Энтальпии образования веществ I–XVI ($\Delta H_{f, \text{эксп.}}^0$) мы определили с помощью справочных данных об энтальпиях образования участников реакции и закона Гесса. Для этих соединений также была выполнена оптимизация геометрии и расчет энтальпий образования с помощью методов Modified Neglect of Diatomic Overlap (MNDO), Austin Model 1 (AM1), and Recife Model 1 (RM1) в пакете HyperChem. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Таблица 1. Перечень исследованных ксантогенатов калия и натрия (нечетные номера соответствуют калиевым ксантогенатам, четные – натриевым)
Table 1. List of investigated potassium and sodium xanthates (odd numbers correspond to potassium xanthates, even numbers correspond to sodium xanthates)

№	Соединение Compound	№	Соединение Compound
I, II		XXIII, XXIV	
III, IV		XXV, XXVI	
V, VI		XXVII, XXVIII	
VII, VIII		XXIX, XXX	
IX, X		XXXI, XXXII	
XI, XII		XXXIII, XXXIV	

Таблица 1. Окончание
Table 1. Continued

№	Соединение Compound	№	Соединение Compound
XIII, XIV		XXXV, XXXVI	
XV, XVI		XXXVII, XXXVIII	
XVII, XVIII		XXXIX, XL	
XIX, XX		XLI, XLII	
XXI, XXII		XLIII, XLIV	
XLV, XLVI			

Было выяснено, что общая линейная корреляция отсутствует, однако экспериментальные и расчетные данные укладываются на прямую отдельно для калиевых и отдельно для натриевых ксантогенатов. При этом для каждого из методов расчета коэффициенты корреляции для группы ксантогенатов натрия несколько выше, чем для группы ксантогенатов калия. Наибольший коэффициент корреляции в обоих случаях характерен для метода AM1, при этом, так как $r > 0.99$, то можно говорить о превосходной корреляции. Уравнения регрессии имеют в этом случае вид:

$$\Delta H_{f, \text{эксп.}, K}^0 = 0.8736 \times \Delta H_{f, \text{расч.}, K}^0 - 92.2980 \quad (1)$$

$$\Delta H_{f, \text{эксп.}, Na}^0 = 0.8738 \times \Delta H_{f, \text{расч.}, Na}^0 - 124.0000 \quad (2)$$

Полученные зависимости могут быть использованы для нахождения энтальпии образования тех ксантогенатов калия и натрия, экспериментальные данные по которым отсутствуют в научно-технической литературе. Для дальнейших расчетов были отобраны калиевые (нечетные номера) и натриевые (четные номера) ксантогенаты на основе следующих спиртов: 2-метилпропан-1-ол (XVII, XVIII), 3-метилбутан-1-ол (XIX, XX), бутан-2-ол (XXI, XXII), октан-1-ол (XXIII, XXIV), (1-адамантил)-метанол (XXV, XXVI), 2-(1-адамантил)-этан-1-ол (XXVII, XXVIII), бицикло-[2,2,1]-гептан-2-ол (XXXIX, XL), 2-(винилокси)-этан-1-ол (XXXI, XXXII), 2-фторэтан-1-ол (XXXIII, XXXIV), 2-(N,N-диэтиламино)-этан-1-ол (XXXV, XXXVI), 2-(N,N-диэтиламиноэтокси)-этан-1-ол (XXXVII, XXXVIII), циклопентанол (XXXIX, XL), циклогексанол (XLI, XLII),

1,3-ди-(2-метилпиперидино)-пропан-2-ол (XLIII, XLIV), трицикло-[5,2,1,0]-декан-9-ол (XLV, XLVI). Все эти вещества описаны в литературе [6, 12–19] и являются либо высокоэффективными флотореагентами-собираателями, либо проявляют

высокую биологическую активность. Результаты расчета указанных выше ксантогенатов по методу AM1 и последующего пересчета энтальпий образования по уравнениям регрессии (1) и (2) приведены в табл. 3.

Таблица 2. Данные квантово-химического расчета энтальпий образования $\Delta H_{f, \text{расч.}}^0$, выполненные методами MNDO, AM1, RM1 для ксантогенатов I–XVI и коэффициенты корреляции
Table 2. Data of quantum-chemical calculation of formation enthalpy $\Delta H_{f, \text{calc.}}^0$ performed by MNDO, AM1, RM1 methods for xanthates I–XVI and correlation coefficients

№	$\Delta H_{f, 298}^0$ кДж/моль, $\Delta H_{f, 298}^0$ kJ/mol	$\Delta H_{f, \text{эксп.}}^0$ кДж/моль, $\Delta H_{f, \text{эксп.}}^0$ kJ/mol	$\Delta H_{f, \text{расч.}}^0$, кДж/моль					
			$\Delta H_{f, \text{calc.}}^0$, kJ/mol					
			MNDO	Δ	AM1	Δ	RM1	Δ
I	-45.10	-312.31	-376.94	-64.63	-259.89	52.42	-231.55	80.76
II	-28.35	-297.19	-324.9	-27.71	-210.57	86.62	-175.56	121.63
III	-47.20	-348.21	-399.41	-51.2	-284.41	63.8	-256.46	91.75
IV	-32.79	-335.43	-345.92	-10.49	-235.15	100.28	-200.5	134.93
V	-6.50	-345.3	-405.33	-60.03	-299.78	45.52	-285.9	59.4
VI	-4.97	-345.4	-346.01	-0.61	-250.42	94.98	-230.76	114.64
VII	-52.80	-376.54	-419.27	-42.73	-310.46	66.08	-277.5	99.04
VIII	-36.20	-361.57	-361.57	0	-261.2	100.37	-220.48	141.09
IX	-43.50	-384.14	-438.96	-54.82	-335.14	49	-297.7	86.44
X	-30.92	-373.19	-380.05	-6.86	-289.69	83.5	-241.14	132.05
XI	-35.40	-403.99	-455.74	-51.75	-360.26	43.73	-319.04	84.95
XII	-27.50	-397.72	-396.82	0.9	-315.15	82.57	-259.29	138.43
XIII	-32.20	-428.69	-475.2	-46.51	-384.39	44.3	-337.92	90.77
XIV	-26.10	-424.22	-417.16	7.06	-343.76	80.46	-279.53	144.69
XV	-31.80	-450.75	-494.75	-44	-411.76	38.99	-358.4	92.35
XVI	-24.54	-445.12	-433.24	11.88	-369.12	76	-296.99	148.13
Коэффициент корреляции Correlation coefficient			$r_K = 0.9875$ $r_{Na} = 0.9907$		$r_K = 0.9907$ $r_{Na} = 0.9919$		$r_K = 0.9669$ $r_{Na} = 0.9841$	

Таблица 3. Энтальпии образования соединений XVII–XLVI, рассчитанные ($\Delta H_{f, \text{расч.}}^0$) по методу AM1 и скорректированные ($\Delta H_{f, \text{расч.}}^{0*}$) по уравнениям (1) и (2)

Table 3. Enthalpies of the formation of compounds XVII–XLVI, calculated ($\Delta H_{f, \text{calc.}}^0$) by the AM1 method and corrected ($\Delta H_{f, \text{calc.}}^{0*}$) by equations (1) and (2)

№	$\Delta H_{f, \text{расч.}}^0$, кДж/моль	$\Delta H_{f, \text{расч.}}^{0*}$, кДж/моль	№	$\Delta H_{f, \text{расч.}}^0$, кДж/моль	$\Delta H_{f, \text{расч.}}^{0*}$, кДж/моль
	$\Delta H_{f, \text{calc.}}^0$, kJ/mol	$\Delta H_{f, \text{calc.}}^{0*}$, kJ/mol		$\Delta H_{f, \text{calc.}}^0$, kJ/mol	$\Delta H_{f, \text{calc.}}^{0*}$, kJ/mol
XVII	-328.39	-379.18	XVIII	-282.02	-370.43
XIX	-359.04	-405.96	XX	-309.78	-394.69
XXI	-325.57	-376.72	XXII	-268.17	-358.33
XXIII	-452.03	-487.19	XXIV	-403.36	-476.46
XXV	-420.30	-459.47	XXVI	-371.44	-448.56
XXVII	-401.41	-442.97	XXVIII	-342.18	-423.00
XXIX	-259.93	-319.37	XXX	-209.58	-307.13

Таблица 3. Окончание
Table 3. Continued

№	$\Delta H_{f, \text{расч.}}^0$, кДж/моль	$\Delta H_{f, \text{расч.}}^0$, * кДж/моль	№	$\Delta H_{f, \text{расч.}}^0$, кДж/моль	$\Delta H_{f, \text{расч.}}^0$, * кДж/моль
	$\Delta H_{f, \text{calc.}}^0$, kJ/mol	$\Delta H_{f, \text{calc.}}^0$, * kJ/mol		$\Delta H_{f, \text{calc.}}^0$, kJ/mol	$\Delta H_{f, \text{calc.}}^0$, * kJ/mol
XXXI	-265.90	-324.59	XXXII	-242.03	-335.49
XXXIII	-359.40	-406.27	XXXIV	-304.94	-390.46
XXXV	-320.61	-372.38	XXXVI	-271.13	-360.91
XXXVII	-335.89	-385.73	XXXVIII	-285.98	-373.89
XXXIX	-484.10	-515.21	XL	-434.06	-503.28
XLI	-270.55	-328.65	XLII	-219.63	-315.91
XLIII	-481.88	-513.27	XLIV	-401.58	-474.90
XLV	-323.05	-374.51	XLVI	-274.31	-363.69

При составлении данного перечня ксантогенатов соединения выбирались таким образом, чтобы их расчетная энтальпия образования лежала в интервалах от -200 до -500 кДж/моль для калиевых и от -200 до -450 кДж/моль для натриевых. О возможности применения уравнений (1) и (2) для ксантогенатов, содержащих гетероатомы в органическом радикале, свидетельствуют проведенные авторами ранее исследования [20]. При разработке методики получения диэтиламиноэтилового ксантогената калия нами была выполнена оценка теплового эффекта реакции в адиабатических условиях. Выяснено, что изменение энтальпии реакции ксантогенирования диэтиламиноэтанола лежит пределах от -30 до -45 кДж/моль. При этом вычисление теплового эффекта этой реакции с учетом полученных расчетных данных дает результат $= -29.56$ кДж/моль. Учитывая, что в реальности наряду с основной реакцией ксантогенирования протекают побочные экзотермические процессы:



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zauer E.A. Cyclophanes: Simulation of the formation enthalpy by quantum-chemical methods. *Russ. J. Gen. Chem.* 2017;87:918-922. <https://doi.org/10.1134/S1070363217050048>
2. Zauer E.A. Enthalpy of formation of five-membered nitrogen-containing aromatic heterocycles. *Russ. J. Gen. Chem.* 2015;85:2268-2276. <https://doi.org/10.1134/S1070363215100084>
3. Zauer E.A., Zauer O.A. Calculations of the enthalpies of formation of oxygen-containing adamantane derivatives by quantum-chemical methods. *Russ. J. Phys. Chem.* 2009;83:582-586. <https://doi.org/10.1134/S0036024409040128>
4. Абрамов А.А. Флотационные методы обогащения. М.: Издательство Московского государственного горного университета и др.; 2008. 720 с.

полученное расчетное значение изменения энтальпии ксантогенирования диэтиламиноэтанола можно считать надежным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной работе была установлена превосходная корреляция между экспериментальными и рассчитанными по методу AM1 значениями энтальпий образования алкилксантогенатов калия и натрия. С помощью полученных корреляционных уравнений были вычислены энтальпии образования различных ксантогенатов, органическая часть которых содержит алкильные, циклические неароматические структуры и один или два гетероатома, такие как N, O, и F. Полученные данные в дальнейшем могут быть использованы для расчета теплового эффекта реакции ксантогенирования соответствующих спиртов и проектирования производств данных ксантогенатов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

REFERENCES

1. Zauer E.A. Cyclophanes: Simulation of the formation enthalpy by quantum-chemical methods. *Russ. J. Gen. Chem.* 2017;87:918-922. <https://doi.org/10.1134/S1070363217050048>
2. Zauer E.A. Enthalpy of formation of five-membered nitrogen-containing aromatic heterocycles. *Russ. J. Gen. Chem.* 2015;85:2268-2276. <https://doi.org/10.1134/S1070363215100084>
3. Zauer E.A., Zauer O.A. Calculations of the enthalpies of formation of oxygen-containing adamantane derivatives by quantum-chemical methods. *Russ. J. Phys. Chem.* 2009;83:582-586. <https://doi.org/10.1134/S0036024409040128>
4. Abramov A.A. Flotation methods of enrichment. Moscow: Moscow State Mining University Publ.; 2008. 720 p. (in Russ.).

5. Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применение. М.: Химия; 1987. 712 с.
6. Carta F., Akdemir A., Scozzafava A., Masini E., Supuran C.T. Xanthates and Trithiocarbonates Strongly Inhibit Carbonic Anhydrases and Show Antiglaucoma Effects *in Vivo*. *J. Med. Chem.* 2013;56(11):4691-4700. <https://doi.org/10.1021/jm400414j>
7. Вальдман А.И., Панфилов Б.И., Вальдман Д.И., Навроцкий В.А. Ксантогенирование спиртов. Сообщение 1. Исследование кинетики реакции ксантогенирования алифатических спиртов С1–С7 нормального строения в водном растворе гидроксида калия. Деп. ОНИИТЭХИМ. Черкассы, 1984. № 476хп-Д84.
8. Вальдман А.И., Панфилов Б.И., Вальдман Д.И. Ксантогенирование спиртов. Сообщение 2. Исследование кинетики реакции ксантогенирования алифатических спиртов С1–С7 нормального строения в водном растворе гидроксида натрия. Деп. ОНИИТЭХИМ. Черкассы, 1984. № 477хп-Д84.
9. Вальдман А.И., Панфилов Б.И., Вальдман Д.И., Навроцкий В.А. Ксантогенирование спиртов. Сообщение 3. Кинетические закономерности реакции ксантогенирования алифатических спиртов С3–С5 изостроения в водном растворе гидроксида щелочного металла. Деп. ОНИИТЭХИМ. Черкассы, 1984. № 478хп-Д84.
10. Царенко С.В., Вальдман А.И., Панфилов Б.И., Вальдман Д.И. Калориметрическое исследование кинетики реакции ксантогенирования алифатических спиртов в водном растворе едкого натра. *Известия вузов. Серия химия и химическая технология.* 1979;26(1):1054-1058.
11. Хардин А.П., Вальдман А.И., Гнатюк П.П., Панфилов Б.И., Вальдман Д.И., Лисаченко Л.А. Исследование кинетики процесса получения изопропилксантогената натрия. *Химическая промышленность.* 1983;28(3):143-144.
12. Савельянов В.П., Савельянова Р.Т., Утробин Н.П., Рудакова Т.В. Способ получения алкилксантогенатов. А. с. 727641 (1977), Б. И. 1980. № 14.
13. Царенко С.В., Гнатюк П.П., Захарова Л.А., Нищенко Н.С., Утробин Н.П. Способ получения щелочных алкилксантогенатов спиртов С₅–С₇. А. с. 737397 СССР. Заявка № 2473114; заявл. 13.04.1977; опубл. 30.05.1980. Бюл. № 20.
14. Hummel K., Sherm A. Xanthates as antitumor agents: USA Pat. 4981869. 01.01.1991.
15. Трофимов Б.А., Иванова Н.И., Амосова С.В., Леонов С.Б., Белькова О.Н., Рогинская Л.В., Чеботарева Е.Г. Винилоксиэтилксантогенат калия как собиратель для флотации полиметаллических руд: А. с. 910615 СССР. Заявка № 2967113; заявл. 29.05.1980; опубл. 07.03.1982. Бюл. № 9.
16. Ларионов С.В., Косарева Л.А. Комплексообразующие свойства трифторэтилксантогенат-иона и летучесть его внутрикомплексных соединений. *Известия АН СССР. Серия химическая.* 1976;25(7):1451-1455.
17. Базанова Н.М., Лившиц А.К., Гурвич С.М. Способ флотационного обогащения медно-никелевых руд: А. с. 126816 СССР. Заявка № 628266/22; заявл. 18.05.1959; опубл. 1960. Бюл. № 6.
18. Gorgulu A.O., Celikkan H., Arslan M. The Synthesis, Characterization and Electrochemical Behavior of Transition Metal Complexes Containing Nitrogen Heterocyclic Sulphur Donor Ligand. *Acta Chim. Slov.* 2009;56:334-339.
19. Томиока М., Хасегава К. Стереоизомеры трициклодекан-9-ил ксантогената: Пат. 2470915 РФ. Заявка № 2010103459/04; заявл. 03.07.2008; опубл. 27.12.2012. Бюл. № 36.
20. Попов Ю.В., Долгачев А.С., Шишкин Е.В. Синтез диэтиламиноэтилового ксантогената калия. *Известия ВолгГТУ. Серия «Химия и технология элементорганических мономеров и полимерных материалов».* 2015;(4):35-37.
5. Melnikov N. N. *Pestitsidy. Khimiya, tekhnologiya i primeneniye* (Pesticides. Chemistry, technology and application). Moscow: Chemistry; 1987. 712 p. (in Russ.).
6. Carta F., Akdemir A., Scozzafava A., Masini E., Supuran C.T. Xanthates and Trithiocarbonates Strongly Inhibit Carbonic Anhydrases and Show Antiglaucoma Effects *in Vivo*. *J. Med. Chem.* 2013;56(11):4691-4700. <https://doi.org/10.1021/jm400414j>
7. Waldman A.I., Panfilov B.I., Waldman D.I., Navrotsky V.A. Xanthogenation of alcohols. Message 1. Investigation of the kinetics of the xanthogenation reaction of aliphatic alcohols C1–C7 of normal structure in an aqueous solution of potassium hydroxide. DEP. ONIITEKHIM. Cherkassy, 1984. No. 476 HP-D84 (in Russ.).
8. Waldman, A.I., Panfilov, B.I., Waldman D.I. Xanthogenation of alcohols. Message 2. Investigation of the kinetics of the xanthogenation reaction of aliphatic alcohols C1–C7 of normal structure in an aqueous solution of sodium hydroxide. DEP. ONIITEKHIM. Cherkassy, 1984. No. 477hp-D84 (in Russ.).
9. Waldman A.I., Panfilov B.I., Waldman D.I., Navrotsky V.A. Xanthogenation of alcohols. Message 3. Kinetic regularities of the reaction of xanthogenation of aliphatic alcohols C3–C5 from oxidation in an aqueous solution of alkali metal hydroxide. DEP. ONIITEKHIM. Cherkassy, 1984. No. 478 HP-D84 (in Russ.).
10. Tsarenko S.V., Waldman A.I., Panfilov B.I., Waldman D.I. Calorimetric study of the kinetics of the reaction of xanthogenation of aliphatic alcohols in an aqueous solution of caustic soda. *Izvestiya Vuzov. Seriya khimiya i khimicheskaya tekhnologiya = Russ. J. Chem. Chem. Technol.* 1979;26(1):1054-1058 (in Russ.).
11. Hardin A.P., Waldman A.I., Gnatyuk P.P., Panfilov B.I., Waldman D.I., Lisachenko L.A. Investigation of the kinetics of the process of obtaining sodium isopropylxanthogenate. *Chemical industry.* 1983;28(3):143-144 (in Russ.).
12. Savelyanov V.P., Savelyanova R.T., Utrobin N.P., Rudakova T.V. Method of preparing alkylxanthogenates. USSR Pat. 727641, 15.04.1980 (in Russ.).
13. Tsarenko S.V., Gnatyuk P.P., Zakharova L.A., Nishchenkova N.S., Utrobin N.P. Method of preparing C₅–C₇ alcohol alkaline alkylxanthogenates. USSR Pat. 737397. 30.05.1980 (in Russ.).
14. Hummel K., Sherm A. Xanthates as antitumor agents: USA Pat. 4981869. 01.01.1991.
15. Trofimov B.A., Ivanova N.I., Amosova S.V., Leonov S.B., Belkova O.N., Roginskaya L.V., Chebotareva E.G. Potassium vinyloxyethylxanthogenate as collecting agent for flotation of polymetallic ores. USSR Pat. 910615. 07.03.1982 (in Russ.).
16. Larionov S.V., Kosareva L.A. Complexing properties of the trifluoroethyl xanthate ion and volatility of its intracomplex compounds. *Russian Chemical Bulletin.* 1976;25(7):1388-1391 (in Russ.).
17. Bazanova N.M., Gurvich S.M., Livshits A.K. Method for flotation concentration of copper-nickel ores. USSR Pat. 126816. 1960 (in Russ.).
18. Gorgulu A.O., Celikkan H., Arslan M. The Synthesis, Characterization and Electrochemical Behavior of Transition Metal Complexes Containing Nitrogen Heterocyclic Sulphur Donor Ligand. *Acta Chim. Slov.* 2009;56:334-339.
19. Tomioka M., Hasegawa K. Tricyclodecan-9-yl xanthogenate stereoisomers. RF Pat. 2470915. 27.12.2012 (in Russ.).
20. Popov Yu.V., Dolgachev A.S., Shishkin E.V. Synthesis of diethylaminoethyl potassium xanthate *Izvestia VSTU. Chemistry and Technology of Hetero-Organic Monomers and Polymer Materials.* 2015;(4):35-37 (in Russ.).

Об авторах:

Попов Юрий Васильевич, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии органического и нефтехимического синтеза Волгоградского государственного технического университета (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И.Ленина, 28). E-mail: popov@vstu.ru. Scopus Author ID 26028090100, <https://orcid.org/0000-0001-5659-028X>

Долгачев Александр Сергеевич, начальник инженерного центра АО «Волжский Оргсинтез» (404117, Россия, Волгоградская область, г. Волжский, ул. Александрова, 100). E-mail: 30011@zos-v.ru.

Шишкин Евгений Вениаминович, доктор химических наук, профессор кафедры «Технология органического и нефтехимического синтеза», декан химико-технологического факультета Волгоградского государственного технического университета (Россия, 400005, г. Волгоград, проспект им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: shishkin@vstu.ru. Scopus Author ID 7004314557, <https://orcid.org/0000-0002-2994-422X>

Зотов Юрий Львович, доктор химических наук, профессор кафедры «Технология органического и нефтехимического синтеза» Волгоградского государственного технического университета (Россия, 400005, г. Волгоград, проспект им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: ylzotov@mail.ru. Scopus Author ID 7003371961, <https://orcid.org/0000-0001-6301-0570>

Шишкин Вениамин Евгеньевич, доктор химических наук, профессор кафедры технологии органического и нефтехимического синтеза Волгоградского государственного технического университета (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И.Ленина, 28). E-mail: shishkin@vstu.ru. Scopus Author ID 7005233691, <https://orcid.org/0000-0002-3485-4413>

About the authors:

Yuriy V. Popov, Dr. of Sci. (Chemistry), Professor, Head of the Department of Organic and Petrochemical Synthesis Technology, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: popov@vstu.ru. Scopus Author ID 26028090100, <https://orcid.org/0000-0001-5659-028X>

Aleksandr S. Dolgachev, Head of the Engineering Center, Volzhskii Orgsintez (100, Aleksandrova ul., Volzhskii, Volgograd oblast, 404117, Russia). E-mail: 30011@zos-v.ru.

Eugeniy V. Shishkin, Dr. of Sci. (Chemistry), Associate Professor, Dean of the Chemical Technology Faculty, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: shishkin@vstu.ru. Scopus Author ID 7003414557, <https://orcid.org/0000-0002-2994-422X>

Yuriy L. Zotov, Dr. of Sci. (Chemistry), Professor, Department of Organic and Petrochemical Synthesis Technology, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: ylzotov@mail.ru. Scopus Author ID 7003371961, <https://orcid.org/0000-0001-6301-0570>

Veniamin E. Shishkin, Dr. of Sci. (Chemistry), Professor, Department of Organic and Petrochemical Synthesis Technology, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: shishkin@vstu.ru. Scopus Author ID 7005233691, <https://orcid.org/0000-0002-3485-4413>

*Поступила: 08.10.2019; Получена после доработки: 03.02.2020; Принята к опубликованию: 08.04.2020.
Submitted: October 08, 2019; Reviewed: February 03, 2020; Accepted: April 08, 2020.*

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-2-38-46>



УДК 544.31:[665.753.2+546.26]

Многослойные углеродные нанотрубки – компонент энергоемких суспензионных реактивных горючих

Л.С. Карпушенкова[@], Г.Я. Кабо, А.В. Блохин

Белорусский государственный университет, Минск, 220030 Республика Беларусь

[@]Автор для переписки, e-mail: karpushenkava@bsu.by

Цели. Добавление высокоплотных углеродных материалов в реактивные топлива может привести к значительному увеличению его объемной энергоемкости. Цель работы заключалась в проведении термодинамического анализа возможности получения модельных углеводородных топлив из толуола и Т-1 с многослойными углеродными нанотрубками (МУНТ).

Методы. Свойства МУНТ были исследованы при помощи следующих методов: энергия сгорания в кристаллическом состоянии определена методом бомбовой калориметрии, температурная зависимость теплоемкости в интервале 5–370 К – методом адиабатической калориметрии, физическая плотность – пикнометрическим методом, седиментационная устойчивость смесей с жидкостями – центрифугированием при 7000 г. Расчеты проводились в программе MS Excel.

Результаты. Определены энергия и энтальпия сгорания технического образца МУНТ в кристаллическом состоянии. На основании сглаженных значений теплоемкости получены стандартные термодинамические функции (энтальпия, энтропия и приведенная энергия Гиббса) МУНТ в кристаллическом состоянии в интервале 0–2000 К. Экстраполяция теплоемкости МУНТ до температуры 2000 К проведена с использованием теплоемкости кристаллического графита. Установлено, что смеси МУНТ с жидкостями, содержащими МУНТ более 33 масс. %, седиментационно устойчивы в центрифуге при 7000 г. Для модельных систем толуол–МУНТ, горючее Т-1–МУНТ вычислены массовые и объемные энергии сгорания, адиабатические температуры горения, условная конечная максимальная скорость модельных ракет с горючим различных составов.

Выводы. Термодинамический анализ показал, что добавление МУНТ существенно повышает объемную энергоемкость традиционных реактивных топлив, что должно приводить к улучшению эксплуатационных характеристик летательных аппаратов.

Ключевые слова: модельное углеводородное топливо, энергоемкость, многослойные углеродные нанотрубки, массовая теплота сгорания, объемная теплота сгорания, адиабатическая температура горения, удельный импульс, условная конечная максимальная скорость, промышленное внедрение

Для цитирования: Карпушенкова Л.С., Кабо Г.Я., Блохин А.В. Многослойные углеродные нанотрубки – компонент энергоемких суспензионных реактивных горючих. *Тонкие химические технологии.* 2020;15(2):38-46. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-2-38-46>

Stacked-cup multiwall carbon nanotubes as components of energy-intensive suspension jet fuels

Larisa S. Karpushenkava[@], Gennadii Ya. Kabo, Andrey V. Blokhin

Belarusian state University, Minsk, 220030 Republic of Belarus

[@]Corresponding author, e-mail: karpushenkava@bsu.by

Objectives. The addition of high-density carbon materials to jet fuels can lead to a significant increase in the volumetric energy of the fuel combustion. The purpose of the current study was to thermodynamically analyze the possibility of obtaining model hydrocarbon fuels from toluene and T-1 using stacked-cup multiwall carbon nanotubes (MWCNTs).

Methods. Bomb combustion calorimetry was used to define the combustion energy of the MWCNTs in the crystalline state. The temperature dependence of the MWCNTs' heat capacity in the range 5–370 K and the fusion parameters were estimated using low-temperature adiabatic calorimetry. The physical density of MWCNTs was measured using the pycnometric method. The sedimentation stability of the mixtures of MWCNTs with liquids was determined using centrifugation at 7000 g. The calculations were carried out in MS Excel.

Results. The energy and enthalpy of combustion of a technical sample of MWCNTs in the crystalline state were determined. Based on the smoothed heat capacity values, the standard thermodynamic functions (enthalpy, entropy, and Gibbs reduced energy) of MWCNTs in the crystalline state were obtained in a temperature range of 0–2000 K. The extrapolation of the MWCNTs' heat capacity was carried out at a temperature of up to 2000 K using the heat capacity of crystalline graphite. It has been established that mixtures of MWCNTs with liquids containing more than 33 mass % of MWCNTs are stable during centrifugal sedimentation at 7000 g. For the toluene–MWCNTs and fuel T-1–MWCNTs model systems, the specific and volumetric combustion energies, the adiabatic combustion temperatures, and the conditional final maximum speed of the model rockets with fuel of various compositions were also calculated.

Conclusions. The thermodynamic analysis showed that the addition of MWCNTs can significantly increase the volumetric energy intensity of traditional jet fuels, which can in turn improve the operational characteristics of drones and rockets.

Keywords: model hydrocarbon fuel, energy intensity, cup multiwall carbon nanotubes, specific energy of combustion, volumetric energy of combustion, adiabatic combustion temperature, specific impulse, conditional final maximum speed, industrial implementation.

For citation: Karpushenkava L.S., Kabo G.Ya., Blokhin A.V. Stacked-cup multiwall carbon nanotubes as components of energy-intensive suspension jet fuels. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2020;15(2):38-46 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-2-38-46>

ВВЕДЕНИЕ

Разработка энергоемких химических горючих для беспилотных летательных аппаратов и различных реактивных двигателей, несомненно, актуальная задача. Использование углеродных материалов – технического углерода, фуллерита C₆₀ в качестве компонентов энергоемких жидких (пастообразных) и твердых (реактивных) топлив оправдано вследствие их высокой физической плотности, высокой энергии сгорания и образования неконденсирующегося продукта (CO₂) при горении [1].

В настоящей работе представлены результаты исследования термодинамических свойств и плотности технического образца многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ, *Vision Development*, Япония), некоторые физико-химические и структурные параметры которых приведены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические параметры МУНТ, заявленные поставщиком

Table 1. Physicochemical parameters of MWCNTs as provided by the supplier

Параметр Parameter	Значение Value
Физическое состояние Physical state	Черный порошок Black powder
Средняя длина, м Average length, m	$\leq (1-2) \times 10^{-6}$
Средний внутренний диаметр, м Average inner diameter, m	$\sim 50 \times 10^{-9}$
Внешний диаметр, м Outer diameter, m	$(10-80) \times 10^{-9}$
Термическая стабильность, К Thermal stability, K	<973

В работах [2, 3] показано, что плотность и энергия сгорания МУНТ в пересчете на 100% содержания углерода очень мало отличаются от соответствующих параметров кристаллического графита (табл. 2). Физическая плотность МУНТ заметно выше плотности технического углерода и фуллерита C_{60} (на 16 и 32%, соответственно), что позволяет считать их перспективным компонентом для получения энергоемких горючих в смесях с углеводородами. Фуллерит C_{60} имеет более высокую (~ на 10%) массовую энергию сгорания [4, 5] по сравнению с графитом и МУНТ, но и существенно меньшую (~ на 30%) физическую плотность по сравнению с графитом. Фуллерит C_{60} ограниченно растворим в углеводородах (внутренняя полость молекул C_{60} не заполняется в жидкостях), и поэтому перспективы его использования в качестве компонентов жидких топлив сомнительны.

Ранее нами было установлено [7], что низкомолекулярные жидкости заполняют внутреннюю полость МУНТ, а энтальпия сорбции жидких компонентов (ионных жидкостей) очень мала. В настоящей работе приведены оценки энергоэффективности модельных горючих толуол–МУНТ, Т-1–МУНТ.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Плотность МУНТ измерена в стеклянном пикнометре объемом $(0.8876 \pm 0.0009) \text{ см}^3$ с использованием бидистиллированной воды $\rho = 998.3 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$ (292 К) [3] и свежеперегнанного толуола $\rho = 867.8 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$ [2] в качестве пикнометрических жидкостей. Пикнометр, заполненный нанотрубками и пикнометрической жидкостью, нагревался в кипящей воде и, после охлаждения до ~293 К без контакта с воздухом, доводился пикнометрической жидкостью до метки и взвешивался. Средняя физическая плотность МУНТ составила $(2210 \pm 22) \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$ [2], что практически соответствует плотности гексагонального графита $2265 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$ [6]. Насыпная плотность МУНТ ~400 $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$ [2].

Энтальпия сгорания технического образца МУНТ определена в автоматизированном калориметре сгорания [8] с калориметрической бомбой объемом 326 см^3 и энергетическим эквивалентом $(14605 \pm 3) \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}$. Образцы МУНТ высушены при 130 и 200 °С под вакуумом ($P \approx 100 \text{ Па}$). По результатам сжигания в калориметрической бомбе оценено содержание золы в МУНТ $(0.88 \pm 0.07)\%$, что соответствует 0.69% металлического никеля, используемого в качестве катализатора синтеза. Показано, что металлический никель невозможно удалить из МУНТ ни магнитной сепарацией, ни растворением в азотной кислоте в течение 24 часов. По результатам сжигания высушенных под вакуумом технических образцов МУНТ в полиэтиленовых пакетах с хлопковой нитью для поджига определена средняя энергия сгорания: $\Delta_c U^\circ(298.15 \text{ К}) = -(32336 \pm 13) \text{ кДж}\cdot\text{кг}^{-1}$ [2].

Теплоемкость технического образца МУНТ в интервале 5–370 К измерена в адиабатическом калориметре ТАУ-10 [8]. В [2, 3] показано, что теплоемкость МУНТ, графита и фуллеритов C_{60} , C_{70} в интервале 300–350 К различаются не более, чем на 3%. Экстраполяция теплоемкости C_p технического образца МУНТ_{техн.} от 400 до 2000 К проведена по уравнению:

$$C_p(\text{МУНТ}_{\text{техн.}}, T(\text{К})) = 0.9931C_p(\text{графит}, T(\text{К})) + 0.0069C_p(\text{Ni(кр.)}) \times T(\text{К}), \quad (1)$$

Термодинамические свойства технического образца МУНТ в интервале 0–2000 К представлены в табл. 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические свойства смесей МУНТ + жидкость

При детальном исследовании взаимодействия ионных и не ионных жидкостей с МУНТ [7] было установлено, что:

Таблица 2. Энергии сгорания $-\Delta_c U^\circ(298.15 \text{ К})$ и плотности ρ кристаллического графита, МУНТ и фуллерита C_{60}
Table 2. Combustion energy $-\Delta_c U^\circ(298.15 \text{ К})$ and density ρ of crystalline graphite, MWCNTs, and fullerite C_{60}

Свойство Property	Графит кристаллический Crystalline graphite	МУНТ MWCNTs	C_{60}
$-\Delta_c U^\circ(298.15 \text{ К}), \text{ кДж}\cdot\text{кг}^{-1}$ $-\Delta_c U^\circ(298.15 \text{ К}), \text{ кДж}\cdot\text{кг}^{-1}$	32764 ± 4^1	32336 ± 13 [2]	35802 [4]
$\rho(298.15 \text{ К}), \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$ $\rho(298.15 \text{ К}), \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$	2265 [6]	2210 ± 22 [2]	1720 [4]

¹ NIST Chemistry Webbook, SRD 69. URL: webbook.nist.gov/chemistry/ [Дата обращения 15.03.2019]. <https://doi.org/10.18434/T4D303> [NIST Chemistry Webbook, SRD 69. Available from: webbook.nist.gov/chemistry/ [Accessed March 15, 2019] <https://doi.org/10.18434/T4D303>].

1. Неионные жидкости – толуол и вода проникают во внутреннюю полость МУНТ при смешении при 293 К и Р ~ 1 бар.

2. Ионные жидкости (ИЖ) при атмосферном давлении во внутреннюю полость ионной жидкости не проникают, при вакуумировании полностью проникают внутрь МУНТ, что позволяет определить объем полости.

3. Энтальпия смешения МУНТ с ИЖ (1-бутил-3-метилимидазолий гексафторфосфат и др.) не превышает чувствительности калориметра смешения [7, 8].

4. Седиментационная устойчивость систем МУНТ–ИЖ при центрифугировании с ускорением 7000 g зависит от соотношения компонентов. При массовом содержании в смеси МУНТ ≥ 0.33 расслоения систем не наблюдалось, т.е. можно считать, что

системы, содержащие количества МУНТ, превышающие насыпную плотность, седиментационно устойчивы.

В результате компьютерного моделирования [9] установлено, что плотность упаковки (φ) различных по геометрии фигур мало зависит от их конфигурации и составляет в среднем 0.58. При таком значении возможно предположить образование композиций Т-1–МУНТ и толуол–МУНТ с массовой долей до ω = 0.75.

Некоторые технические характеристики суспензионных горючих типа C_nH_m–МУНТ

Физико-химические и термодинамические свойства таких топлив можно вычислить на основании простой аддитивности для соответствующих составов (табл. 4–6).

Таблица 3. Термодинамические свойства (стандартные теплоемкость, энтропия, энтальпия и приведенная энергия Гиббса) МУНТ (99.31 масс. % С, 0.69 масс. % Ni)

Table 3. Thermodynamic functions (standard heat capacities, entropies, enthalpies and Gibbs reduced energy) of MWCNTs (99.31 mass % C, 0.69 mass % Ni)

T*, К	C _p ^o , Дж·кг ⁻¹ ·К ⁻¹	Δ ₀ ^T S ^o , Дж·кг ⁻¹ ·К ⁻¹	Δ ₀ ^T H ^o , кДж·кг ⁻¹	Φ ^o , Дж·кг ⁻¹ ·К ⁻¹
	C _p ^o , J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹	Δ ₀ ^T S ^o , J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹	Δ ₀ ^T H ^o , kJ·kg ⁻¹	Φ ^o , J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹
0	0	0	0	0
50	51.91	28.62	0.9388	9.846
100	158.5	95.64	6.082	34.82
150	290.2	184.0	17.20	69.32
200	437.8	287.5	35.36	110.7
250	591.6	401.7	61.10	157.3
298.15	733.7	518.1	93.04	206.1
300	739.0	522.7	94.40	208.0
370	932.0	697.5	153.0	284.0
400*	932.0	697.5	153.0	284.0
500	1261	1027	296.3	434.3
600	1453	1274	432.3	553.9
700	1598	1510	585.1	673.8
800	1710	1731	750.6	792.4
900	1796	1937	926.0	908.3
1000	1864	2130	1109	1021
1100	1921	2311	1298	1130
1200	1961	2480	1492	1236
1300	2009	2639	1691	1338
1400	2051	2789	1894	1436
1500	2092	2932	2101	1531
1600	2113	3068	2311	1623
1700	2134	3197	2524	1712
1800	2900	3340	2775	1798
1900	3004	3499	3070	1883
2000	2175	3633	3329	1968

*Значения термодинамических свойств МУНТ при 400–2000 К экстраполированы по уравнению (1).

*The thermodynamic properties of MWCNTs at 400–2000 K were extrapolated according to equation (1).

Таблица 4. Физико-химические свойства компонентов топлив
Table 4. Physicochemical properties of the fuel components

Компонент Component	Состав Composition	$M, \text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$ $M, \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\rho, \text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$ $\rho, \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$-\Delta_c H^\circ(298.15)^*, \text{кДж} \cdot \text{кг}^{-1}$ $-\Delta_c H^\circ(298.15)^*, \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	$-\Delta_c H^\circ(298.15)^*, \text{МДж} \cdot \text{м}^{-3}$ $-\Delta_c H^\circ(298.15)^*, \text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}$
МУНТ [2] MWCNTs [2]	CNi _{0.0014}	12.094	2210	32336	71463
Толуол [1] Toluene [1]	C ₇ H ₈	92.141	867.1	40963	35519
Горючее Т-1 [1] Combustible Т-1 [1]	C _{12.8} H _{24.12}	178.05	800	42900	34320
Углерод технический [1] Carbon black [1]	C	12.011	1900	32781	62284

*Низшая теплота сгорания.

*Net calorific value.

Таблица 5. Низшие энтальпии сгорания смесей толуол–МУНТ в стехиометрических количествах кислорода и воздуха при 298.15 К и $P = 1 \text{ bar}$
Table 5. Lower enthalpies of combustion for the toluene–MWCNTs mixtures in stoichiometric quantities of oxygen and air at 298.15 K and $P = 1 \text{ bar}$

$\omega(\text{МУНТ}),$ масс. доля $\omega(\text{MWCNTs}),$ mass fract.	Энтальпия сгорания горючего Combustible combustion enthalpy		Энтальпия сгорания топлива Fuel combustion enthalpy		
			с кислородом with oxygen		с воздухом with air
	$-\Delta_c H^\circ, \text{МДж} \cdot \text{кг}^{-1}$ $-\Delta_c H^\circ, \text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	$-\Delta_c H^\circ, \text{МДж} \cdot \text{дм}^{-3}$ $-\Delta_c H^\circ, \text{MJ} \cdot \text{dm}^{-3}$	$-\Delta_c H^\circ, \text{МДж} \cdot \text{кг}^{-1}$ $-\Delta_c H^\circ, \text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\Delta_c H^\circ, \text{МДж} \cdot \text{дм}^{-3}$ $\Delta_c H^\circ, \text{MJ} \cdot \text{dm}^{-3}$	$-\Delta_c H^\circ, \text{МДж} \cdot \text{кг}^{-1}$ $-\Delta_c H^\circ, \text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
0	40.96	35.52	9.929	10.52	2.825
0.10	40.10	37.02	9.834	10.60	2.805
0.20	39.24	38.73	9.737	10.69	2.785
0.30	38.37	40.69	9.637	10.78	2.764
0.40	37.51	42.97	9.535	10.88	2.743
0.50	36.65	45.65	9.430	10.99	2.721
0.75	34.49	54.95	9.156	11.29	2.663

*При расчете плотности топлива принято для плотности жидкого кислорода значение $\rho(\text{O}_2) = 1140 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ [1].

*When calculating the fuel density, the liquid oxygen density was considered to be $\rho(\text{O}_2) = 1140 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ [1].

Таблица 6. Низшие энтальпии сгорания смесей Т-1 с МУНТ в стехиометрических количествах кислорода и воздуха при 298.15 К и $P = 1 \text{ bar}$
Table 6. Lower enthalpies of combustion for the T-1–MWCNTs mixtures in stoichiometric quantities of oxygen and air at 298.15 K and $P = 1 \text{ bar}$

$\omega(\text{МУНТ}),$ масс. доля $\omega(\text{MWCNTs}),$ mass fract.	Энтальпия сгорания горючего Combustible combustion enthalpy		Энтальпия сгорания топлива Fuel combustion enthalpy		
			с кислородом with oxygen		с воздухом with air
	$-\Delta_c H^\circ, \text{МДж} \cdot \text{кг}^{-1}$ $-\Delta_c H^\circ, \text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	$-\Delta_c H^\circ, \text{МДж} \cdot \text{дм}^{-3}$ $-\Delta_c H^\circ, \text{MJ} \cdot \text{dm}^{-3}$	$-\Delta_c H^\circ, \text{МДж} \cdot \text{кг}^{-1}$ $-\Delta_c H^\circ, \text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\Delta_c H^\circ, \text{МДж} \cdot \text{дм}^{-3}$ $\Delta_c H^\circ, \text{MJ} \cdot \text{dm}^{-3}$	$-\Delta_c H^\circ, \text{МДж} \cdot \text{кг}^{-1}$ $-\Delta_c H^\circ, \text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
0	42.90	34.32	9.786	10.17	2.747
10	41.84	35.76	9.708	10.27	2.735
20	40.79	37.40	9.627	10.38	2.722
30	39.73	39.31	9.544	10.50	2.710
40	38.67	41.54	9.457	10.62	2.696
50	37.62	44.19	9.367	10.76	2.682
75	34.98	53.66	9.128	11.15	2.643

*При расчете плотности топлива принято для плотности жидкого кислорода значение $\rho(\text{O}_2) = 1140 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ [1].

*When calculating the fuel density, the liquid oxygen density was considered to be $\rho(\text{O}_2) = 1140 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ [1].

Расчет плотности смесей жидких горючих и МУНТ не подчиняется правилам аддитивности, поэтому плотность определялась как отношение массы смеси к сумме объемов входящих в смесь компонентов с учетом состава.

Условные адиабатические температуры горения $T_{ад}$ определены с использованием теплоемкостей газообразных CO_2 , H_2O , N_2 , $Ar^{2,3}$, на основании соотношения (2):

$$-\Delta_c H_{298.15} = \int_{298.15}^{T_{ад}} a_i C_{p,i} dT, \quad (2)$$

где $\Delta H_{298.15}$ – низшая теплота сгорания горючего на воздухе, a_i – мольные доли компонентов дымовых газов в смеси, $C_{p,i}$ – теплоемкость компонентов, Дж·моль⁻¹·К⁻¹. В состав топливных газов входили CO_2 , H_2O , N_2 и Ar , при условии отсутствия диссоциации и конверсии продуктов горения. Состав компонентов воздуха заимствован из межгосударственного стандарта⁴, а результаты расчетов приведены в табл. 7.

Для оценки эффективности топлив с МУНТ рассчитаны конечная скорость истечения газов (условный удельный импульс (м·с⁻¹)) [10, 11] на основании соотношения (3):

Таблица 7. Физико-химические характеристики горючих суспензий Толуол*–МУНТ и Т-1**–МУНТ
Table 7. Physicochemical characteristics of the combustible suspensions' toluene*–MWCNTs and T-1**–MWCNTs

Свойство Property	Массовая доля ω(МУНТ) в горючем Mass fraction ω(MWCNTs) in fuel					
	0	0.20	0.30	0.40	0.50	0.75
толуол*–МУНТ toluene*–MWCNTs						
ρ , кг·м ⁻³ ρ , kg·m ⁻³	867.1	987.1	1060	1146	1246	1593
$T_{ад}$, К (в O_2) $T_{ад}$, К (in O_2)	6227	6302	6343	6387	6433	6565
$T_{ад}$, К (в воздухе) $T_{ад}$, К (in the air)	2507	2496	2491	2486	2480	2465
$I_{уд}$, м·с ⁻¹ $I_{спец}$, м·с ⁻¹	2004	1990	1983	1975	1967	1946
$P_{уд}$, с $P_{спец}$, s	204.4	202.9	202.2	201.4	200.6	198.4
V_{max} , м·с ⁻¹ V_{max} , m·s ⁻¹	4615	4816	4928	5049	5181	5574
Т-1**–МУНТ T-1**–MWCNTs						
ρ , кг·м ⁻³ ρ , kg·m ⁻³	800	917	989	1074	1175	1534
$T_{ад}$, К (в O_2) $T_{ад}$, К (in O_2)	5738	5870	5944	6025	6114	6378
$T_{ад}$, К (в воздухе) $T_{ад}$, К (in the air)	2408	2413	2417	2421	2425	2436
$I_{уд}$, м·с ⁻¹ $I_{спец}$, м·с ⁻¹	1977	1969	1984	1959	1954	1940
$P_{уд}$, с $P_{спец}$, s	201.6	200.7	202.3	199.7	199.2	197.8
V_{max} , м·с ⁻¹ V_{max} , m·s ⁻¹	4553	4776	4950	5037	5186	5634

*толуол: C_7H_8 ; $M = 92.1$ г·моль⁻¹; $C_{298.15}^\circ = 1693$ Дж·кг⁻¹·К⁻¹ [1].

*toluene: C_7H_8 ; $M = 92.1$ g·mol⁻¹; $C_{298.15}^\circ = 1693$ J·kg⁻¹·K⁻¹ [1].

**горючее Т-1: $C_{12.8}H_{24.12}$; $M = 178.1$ г·моль⁻¹; $C_{298.15}^\circ = 1921$ Дж·кг⁻¹·К⁻¹ [1].

**combustible T-1: $C_{12.8}H_{24.12}$; $M = 178.1$ g·mol⁻¹; $C_{298.15}^\circ = 1921$ J·kg⁻¹·K⁻¹ [1].

² NIST Chemistry Webbook, SRD 69. Available from: webbook.nist.gov/chemistry/ [Accessed 18.03.2019] https://doi.org/10.18434/T4D303

³ База данных ИВТАНТЕРМО. URL: http://www.chem.msu.ru/rus/handbook/ivtan/ (дата обращения 18.03.2019) [IVTANTERMO Database. Available from: http://www.chem.msu.ru/rus/handbook/ivtan/ [Accessed 18.03.2019] (in Russ.).]

⁴ ГОСТ 4401-81. Атмосфера стандартная. Параметры. Москва: Изд-во стандартов, 1981. 179 с. [GOST 4401-81. Standard atmosphere. Parameters. Moscow: Publishing House of Standards; 1981. 179 p. (in Russ.).]

$$I_{y0} = W = \sqrt{2(-\Delta_c H)n_t}, \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}, \quad (3)$$

где $\Delta_c H$ – низшая энтальпия сгорания топлива со стехиометрическим количеством окислителя (Дж·кг⁻¹), n_t – термический эффективный к.п.д. ракетного двигателя, определяемый по соотношению (4):

$$n_t = 1 - \left(\frac{P_0}{P}\right)^{\frac{k-1}{k}}, \quad (4)$$

где P, P_0 – давления в камере сгорания и на срезе сопла (принято, что $P_0/P \approx 0.01$); k – показатель адиабаты, зависящий от молекулярных масс продуктов сгорания ($k = C_p/C_v$), при условии $k(T) = \text{const}$. Для смесей продуктов сгорания теплоемкость рассчитывалась как $C_p = \sum a_i C_{p,i}$, где a_i – мольная доля компонента в смеси, $C_{p,i}$ – теплоемкость компонента. Тогда в приближении идеального газа $C_v = C_p - R$.

Удельная тяга рассчитана по выражению (5):

$$P_{уд} = \frac{I_{уд}}{g}, \text{ с}, \quad (5)$$

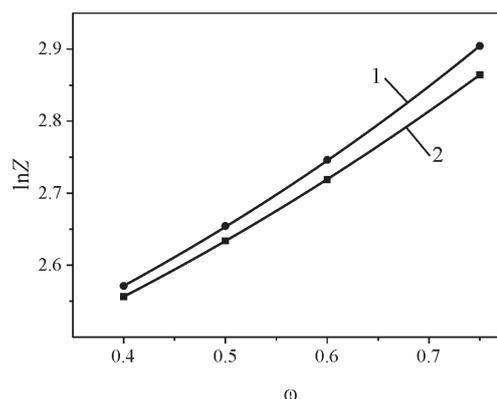
где g – ускорение свободного падения.

Условная конечная (максимальная) скорость летательного аппарата (м·с⁻¹) в момент завершения горения без учета силы тяжести и аэродинамического сопротивления рассчитана по соотношению Циолковского (6):

$$V_{\max} = I_{уд} \ln Z, \quad (6)$$

где $Z = 1 + \frac{m_{\text{топл}}}{m_{\text{констр}}}$; $m_{\text{топл}}$ – масса топлива (кг); $m_{\text{констр}}$ – масса конструкции без топлива.

Параметр $\ln Z$ определен для модельной ракеты массой $(m_{\text{топл}} + m_{\text{констр}}) = 1000$ кг без МУНТ ($\omega = 0$) и массой конструкции $m_{\text{констр}} = 100$ кг = const. Для такой модели объем топливного бака (V_T) равен



Зависимость параметра $\ln Z$ от массовой доли нанотрубок: 1) для смеси Т-1–МУНТ, 2) для смеси толуол–МУНТ.

Dependence of the parameter $\ln Z$ on the mass fraction of nanotubes:

- 1) for the mixture T-1-MWCNTs,
- 2) for the mixture toluene-MWCNTs.

$900/\rho_{\text{топл}}$. Для толуола $V_T' = 1.0379$ м³, для топлива Т-1 $V_T'' = 1.125$ м³. Зависимость параметра $\ln Z$ от массовой доли нанотрубок представлена на рисунке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Расчеты показывают, что для топлив с МУНТ условная максимальная скорость модельной системы возрастает на 24–26% при $\omega = 0.75$, что должно приводить к соответствующему увеличению дальности полета летательного аппарата. Естественно, вывод о практическом применении энергоемких горючих с нанотрубками требует исследования и других технически важных свойств: вязкости, скорости горения и т.п. Однако сообщение [12] о том, что катализаторы на основе углеродных нанотрубок с наночастицами металлов и оксидов обладают способностью регулировать скорость горения, повышает потенциал использования углеродных нанотрубок в качестве компонентов энергоемких топлив и вызывает интерес к такому рода системам.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сорокин В.А., Францевич В.П., Яновский Л.С., Бакулин В.Н., Дубовкин Н.Ф., Котова В.Н. Энергоемкие горючие для авиационных и ракетных двигателей. М.: Физматлит, 2009. 400 с. ISBN 978-5-9221-1091-4
2. Kabo G.J., Paulechka E., Blokhin A.V., Voitkevich O.V., Liavitskaya T., Kabo A.G. Thermodynamic Properties and Similarity of Stacked-Cup Multiwall Carbon Nanotubes and Graphite. *J. Chem. Eng. Data.* 2016;61(11):3849-3857. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00525>

REFERENCES

1. Sorokin V.A., Frantskevich V.P., Yanovskii L.S., Bakulin V.N., Dubovkin N.F., Kotova V.N. *Energoemkie goryuchie dlya aviatsionnykh i raketnykh dvigatelei* (Energy-intensive fuels for aircraft and rocket engines). Moscow: Fizmatlit; 2009. 400 p. (in Russ.). ISBN 978-5-9221-1091-4
2. Kabo G.J., Paulechka E., Blokhin A.V., Voitkevich O.V., Liavitskaya T., Kabo A.G. Thermodynamic Properties and Similarity of Stacked-Cup Multiwall Carbon Nanotubes and Graphite. *J. Chem. Eng. Data.* 2016;61(11):3849-3857. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00525>

3. Кабо Г.Я., Блохин А.В., Павлечко Е.В., Войткевич О.В., Левицкая Т.Н. Термодинамическое подобие многослойных конических нанотрубок и графита. *Свиридовские чтения*: сб. ст. Вып. 11. Минск: БГУ, 2015. С. 60-67. URL: <http://elib.bsu.by/handle/123456789/223236>
4. Сидоров Л.Н., Юровская М.А., Борщевский А.Я., Трушков И.В., Иоффе И.Н. Фуллерены: Учебное пособие. М.: Экзамен; 2005. 688 с. ISBN 5-472-00294-X
5. Diky V.V., Kabo G.J. Thermodynamic properties of C₆₀ and C₇₀ fullerene. *Russ. Chem. Rev.* 2000;69(2):95-104. <https://doi.org/10.1070/RC2000v069n02ABEH000535>
6. Howe J.Y., Rawn C.J., Jones L.E. Ow H. Improved crystallographic data for graphite. *Powder Diffr.* 2003;18(2):150-154. <https://doi.org/10.1154/1.1536926>
7. Shevelyova M.P., Paulechka Y.U., Kabo G.J. Blokhin A.V., Kabo A.G., Gubarevich T.M. Physicochemical Properties of Imidazolium-based Ionic Nanofluids: Density, Heat Capacity, and Enthalpy of Formation. *J. Phys. Chem. C.* 2013;117(9):4782-4790. <https://doi.org/10.1021/jp3059432>
8. Kabo G.J., Blokhin A.V., Paulechka E. Roganov G.N., Frenkel M., Yursha I.A., Diky V., Zaitsau D., Bazyleva A., Simirsky V.V., Karpushenkava L.S., Sevruk V.M. Thermodynamic properties of organic substances: Experiment, modeling, and technological applications. *J. Chem. Thermodyn.* 2019;131:225-246. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.10.025>
9. Мизгулин В.В., Кадушников Р.М., Алиевский Д.М., Алиевский В.М. Моделирование плотных материалов методом упаковки сферополлиэдров. *Компьютерные исследования и моделирование.* 2012;4(4):757-766. <https://doi.org/10.20537/2076-7633-2012-4-4-757-766>
10. Егорычев В.С., Кондрусев В.С. Топлива химических ракетных двигателей. Самара: Изд. СГАУ; 2007. 72 с. ISBN 978-5-7883-0512-7
11. Паушкин Я.М. Жидкие и твердые химические ракетные топлива. М.: Наука; 1978. 192 с.
12. Zhao F., Yi J., Hong W., An T. Yang Y. Preparation, Characterization, and Catalytic Activity of Carbon Nanotubes-Supported Metal or Metal Oxide. In: *Energetic Nanomaterials. Synthesis, Characterization and Application*, Ch. 10. Amsterdam: Elsevier; 2016. P. 231-284. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802710-3.00010-6>
3. Kabo G.J., Blokhin A.V., Paulechka Y.U., Boitkevich O.V., Levitskaya T.N. Thermodynamic similarity of stacked-cup multiwall carbon nanotubes and graphite. *Sviridovskie Chteniya = Sviridov Readings. Iss. 11.* Minsk: BSU Publing House; 2015. P. 60-67. (in Russ.). <http://elib.bsu.by/handle/123456789/223236>
4. Sidorov L.N., Yurovskaya M.A., Borshchevskii A.Ya., Trushkov I.V., Ioffe I.N. *Fullereny: Uchebnoe posobie* (Fullerenes: Study Guide). Moscow: Ekzamen; 2005. 688 p. (in Russ.). ISBN 5-472-00294-X
5. Diky V.V., Kabo G.J. Thermodynamic properties of C₆₀ and C₇₀ fullerene. *Russ. Chem. Rev.* 2000;69(2):95-104. <https://doi.org/10.1070/RC2000v069n02ABEH000535>
6. Howe J.Y., Rawn C.J., Jones L.E. Ow H. Improved crystallographic data for graphite. *Powder Diffr.* 2003;18(2):150-154. <https://doi.org/10.1154/1.1536926>
7. Shevelyova M.P., Paulechka Y.U., Kabo G.J. Blokhin A.V., Kabo A.G., Gubarevich T.M. Physicochemical Properties of Imidazolium-based Ionic Nanofluids: Density, Heat Capacity, and Enthalpy of Formation. *J. Phys. Chem. C.* 2013;117(9):4782-4790. <https://doi.org/10.1021/jp3059432>
8. Kabo G.J., Blokhin A.V., Paulechka E. Roganov G.N., Frenkel M., Yursha I.A., Diky V., Zaitsau D., Bazyleva A., Simirsky V.V., Karpushenkava L.S., Sevruk V.M. Thermodynamic properties of organic substances: Experiment, modeling, and technological applications. *J. Chem. Thermodyn.* 2019;131:225-246. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.10.025>
9. Mizgulin V.V., Kadushnikov R.M., Alievsky D.M., Alievsky V.M. The modeling of dense materials with spheropolyhedra packing method. *Komp'yuternye issledovaniya i modelirovanie = Computer Research and Modeling.* 2012;4(4):757-766 (in Russ.). <https://doi.org/10.20537/2076-7633-2012-4-4-757-766>
10. Egoroychev V.S., Kondrusev V.S. *Topliva khimicheskikh raketnykh dvigatelei* (Fuel chemical rocket engines). Samara: Samara National Research University Publishing House; 2007. 72 p. (in Russ.). ISBN 978-5-7883-0512-7
11. Pausshkin Ya.M. *Zhidkie i tverdye khimicheskie raketnye topliva* (Liquid and solid chemical rocket fuels). Moscow: Nauka; 1978. 192 p. (in Russ.).
12. Zhao F., Yi J., Hong W., An T. Yang Y. Preparation, Characterization, and Catalytic Activity of Carbon Nanotubes-Supported Metal or Metal Oxide. In: *Energetic Nanomaterials. Synthesis, Characterization and Application*, Ch. 10. Amsterdam: Elsevier; 2016. P. 231-284. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802710-3.00010-6>

Об авторах:

Карпушенкова Лариса Степановна, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры физической химии Белорусского государственного университета (Республика Беларусь, 220030, Минск, ул. Ленинградская, д. 14). E-mail: karpushenkava@bsu.by. Scopus Author ID 6504468775, ResearcherID AAB-8934-2020, <https://orcid.org/0000-0002-8875-5568>

Кабо Геннадий Яковлевич, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры физической химии Белорусского государственного университета (Республика Беларусь, 220030, Минск, ул. Ленинградская, д. 14). E-mail: kabo@bsu.by. Scopus Author ID 56261611100

Блохин Андрей Викторович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии Белорусского государственного университета (Республика Беларусь, 220030, Минск, ул. Ленинградская, д. 14). E-mail: blokhin@bsu.by. Scopus Author ID 7101971167, ResearcherID AAF-8122-2019, <https://orcid.org/0000-0003-4778-5872>

About the authors:

Larisa S. Karpushenkava, Cand. of Sci. (Chemistry), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Physical Chemistry, Belarusian State University (14, Leningradskaya ul., Minsk, 220030, Republic of Belarus). E-mail: karpushenkava@bsu.by. Scopus Author ID 6504468775, ResearcherID AAB-8934-2020, <https://orcid.org/0000-0002-8875-5568>

Gennadii Ya. Kabo, Dr. of Sci. (Chemistry), Professor, Professor of the Department of Physical Chemistry, Belarusian State University (14, Leningradskaya ul., Minsk, 220030, Republic of Belarus). E-mail: kabo@bsu.by. Scopus Author ID 56261611100

Andrey V. Blokhin, Dr. of Sci. (Chemistry), Professor, Head of the Department of Physical Chemistry, Belarusian State University (14, Leningradskaya ul., Minsk, 220030, Republic of Belarus). E-mail: blokhin@bsu.by. Scopus Author ID 7101971167, ResearcherID AAF-8122-2019, <https://orcid.org/0000-0003-4778-5872>

*Поступила: 30.01.2020; Получена после доработки: 16.03.2020; Принята к опубликованию: 11.04.2020.
Submitted: January 30, 2020; Reviewed: March 16, 2020; Accepted: April 11, 2020.*

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-2-47-55>



УДК 661.74, 66.097, 66.091

Этерификация яблочной кислоты на различных катализаторах

Н.С. Кузьмина[@], С.В. Портнова, Е.Л. Красных

Самарский государственный технический университет, Самара, 443100 Россия

[@]Автор для переписки, e-mail: kusminans@yandex.ru

Цели. Обосновать выбор эффективного катализатора этерификации яблочной кислоты для получения сложных эфиров высокой степени чистоты.

Методы. Для определения качественного и количественного состава реакционных масс были использованы следующие методы анализа: масс-спектрометрия (на приборе FinniganTrace DSQ с базой NIST 2002, Xcalibur 1.31. Sp 5) и газожидкостная хроматография (на аппаратно-программном комплексе «Кристалл 2000М»).

Результаты. Синтезированы сложные эфиры яблочной кислоты и бутилового спирта нормального строения на следующих катализаторах: серная, ортофосфорная, *n*-толуолсульфокислота, Amberlyst 36 Dry, Amberlyst 36 Wet, КУ-2-ФПП и КИФ-Т. Полученные продукты проанализированы методом газожидкостной хроматографии. Строение продуктов подтверждено масс-спектрометрическим методом. Предложены схемы образования побочных продуктов. Оценены выходы и чистота бутилового эфира яблочной кислоты, полученного на разных катализаторах. Показано, что для получения чистого сложного эфира яблочной кислоты с максимальным выходом оптимальным является гетерогенный катализатор Amberlyst 36 Dry.

Выводы. Установлено, что при этерификации яблочной кислоты бутиловым спиртом нормального строения на разных катализаторах образуются побочные продукты – сложные эфиры фумаровой и малеиновой кислот. Накопление побочных продуктов происходит в результате реакций дегидратации яблочной кислоты или его сложного эфира. Показано, что количество побочных продуктов практически не зависит от катализатора, за исключением серной кислоты. Для получения дибутилового эфира яблочной кислоты рекомендуется использовать сульфокатионит Amberlyst 36 Dry, обеспечивающий оптимальное соотношение между конверсией и селективностью.

Ключевые слова: этерификация, сложные эфиры, яблочная кислота, *n*-бутанол, Amberlyst 36 Dry.

Для цитирования: Кузьмина Н.С., Портнова С.В., Красных Е.Л. Этерификация яблочной кислоты на различных катализаторах. *Тонкие химические технологии*. 2020;15(2):47-55. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-2-47-55>

Esterification of malic acid on various catalysts

Natalia S. Kuzmina[@], Svetlana V. Portnova, Eugen L. Krasnykh

Samara State Technical University, Samara, 443100 Russia

[@]Corresponding author, e-mail: kusminans@yandex.ru

Objectives. The study aims to identify the optimal choice of an effective catalyst for the esterification of malic acid to produce esters of high purity.

Methods. To determine the qualitative and quantitative composition of reaction masses, the following analysis methods were used: mass-spectroscopy (using FinniganTrace DSQ device with NIST 2002, Xcalibur 1.31 Sp 5 database) and gas-liquid chromatography (using the Kristall 2000M software and hardware complex).

Results. Esters of malic acid and butyl alcohol of normal structure were synthesized using the following catalysts: sulfuric, orthophosphoric, *p*-toluenesulfonic acid, Amberlyst 36 Dry, Amberlyst 36 Wet, KU-2-FPP, and KIF-T. The obtained products were analyzed by gas-liquid chromatography. The structure of the products was confirmed by mass spectrometry. Schemes for the formation of byproducts are proposed. The yields and purity of the malic acid butyl esters obtained using different catalysts were evaluated. The results show that the heterogeneous catalyst Amberlyst 36 Dry is optimal for obtaining a pure malic acid ester with a maximum yield.

Conclusions. The results show that during the esterification of malic acid with butyl alcohol of normal structure, byproducts, such as esters of fumaric and maleic acids, are formed using different catalysts. An accumulation of byproducts occurs as a result of reactions of dehydration of malic acid or its ester. The results also show that the number of byproducts is almost independent of the catalyst, with the exception of sulfuric acid. The Amberlyst 36 Dry catalyst provides an optimal ratio between conversion and selectivity for malic acid dibutyl ester production.

Keywords: esterification, esters, malic acid, *n*-butanol, Amberlyst 36 Dry.

For citation: Kuzmina N.S., Portnova S.V., Krasnykh E.L. Esterification of malic acid on various catalysts. *Tonk. Khim. Tekhnol.* = *Fine Chem. Technol.* 2020;15(2):47-55 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-2-47-55>

ВВЕДЕНИЕ

Современные тенденции в развитии химической промышленности направлены на поиск процессов, независимых от нефти и нефтепродуктов. Большой интерес проявляется к материалам, полученным из возобновляемых источников сырья [1], таким как спирты и карбоновые кислоты.

На сегодняшний день сложные эфиры имеют большой спрос на рынке. Они востребованы в производстве лакокрасочных веществ, пластификаторов, сополимеров, различных присадок к маслам, а также в фармацевтике. Особый интерес представляют сложные эфиры гидроксокарбоновых кислот, получаемых из возобновляемых природных ресурсов. Например, тризамещенные эфиры лимонной кислоты – триалкилцитраты, получаемые этерификацией лимонной кислоты алифатическими спиртами C_2 и C_4 , используются в качестве нетоксичных пластификаторов для ПВХ-изделий или растворителей при производстве пищевых добавок, детских игрушек, бытовых упаковок [2]. Пластификаторы на основе сложных эфиров лимонной кислоты экологичны и обладают высокой пластифицирующей способностью. Другим

перспективным промышленным продуктом, полностью получаемым из растительных компонентов, является сложный эфир яблочной кислоты и *n*-бутилового спирта. Яблочная кислота – это двухосновная оксикарбоновая кислота. Она применяется как пищевая добавка в пищевой промышленности и в медицине. Известны способы получения яблочной кислоты из растительного сырья, например, незрелых яблок, облепихи, листьев хлопчатника, и химические – каталитическая гидратация малеиновой или фумаровой кислоты, которые являются производными от малеинового ангидрида. Этот процесс катализирует фумаратгидратаза или фумараза. Малеиновый ангидрид, в свою очередь, получают окислением углеводов, в основном бутана [3]. Также фумаровую кислоту можно получить из различных ферментативных гидролизатов целлюлозосодержащего сырья под действием биокатализатора [4]. *n*-Бутиловый спирт применяется в лакокрасочной промышленности в качестве растворителя, в производстве смол и пластификаторов и многих других органических соединений. Он может быть получен из химического сырья и путем переработки сельскохозяйственных культур из сахарозы, крахмала или целлюлозы [5].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Наиболее простым способом получения эфиров является прямая этерификация кислот спиртами в присутствии катализатора [6]. Этерификацию дикарбоновых кислот спиртами можно осуществить без катализатора, но тогда реакция протекает медленно и для достижения достаточной скорости требуются высокие температуры (200–300 °С) [7]. Для этерификации дикарбоновых кислот в основном используют процесс, в котором в качестве катализатора применяются минеральные кислоты (серная, соляная, ортофосфорная, борная), алкилсульфокислоты (бензол или *n*-толуолсульфокислоты) и арилсульфохлорид [8–10]. Высокую активность проявляют также органические соединения титана [11]. В последнее время в процессах получения эфиров используют гетерогенные катализаторы [12–14].

В промышленности, главным образом, применяют метод этерификации в жидкой фазе в аппаратах периодического или непрерывного действия, основными стадиями которого являются: этерификация, нейтрализация реакционной массы, промывка от гомогенного катализатора, ректификация [15]. Применение гетерогенных катализаторов позволяет упростить аппаратное оформление технологии получения сложных эфиров за счет исключения стадии нейтрализации, промывки этерификата и его сушки, а также способствует сокращению потерь органической кислоты. Кроме того, гетерогенные катализаторы легко регенерируются, что позволяет использовать их многократно. Также важным является снижение количеств образующихся побочных продуктов, что позволит уменьшить энергозатраты на стадии ректификации.

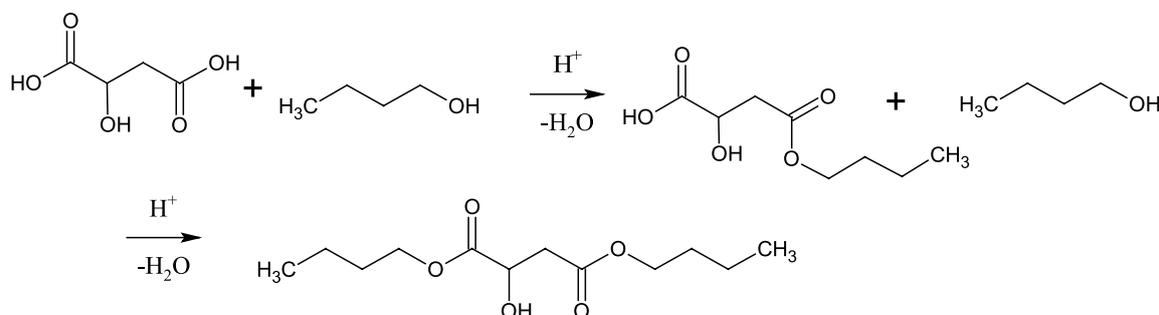
В литературе имеются сведения о возможности получения сложных эфиров яблочной кислоты реакцией этерификации с применением гомогенных катализаторов [16–18]. Данные об этерификации яблочной кислоты на гетерогенных катализаторах отсутствуют. Таким образом, целью настоящей работы является выбор эффективного катализатора этерификации яблочной кислоты для получения сложных эфиров высокой степени чистоты.

Для синтеза сложного эфира использовали рацемат яблочной кислоты DL с содержанием основного вещества не менее 99.3%; *n*-бутиловый спирт марки «хч» с чистотой не менее 99.8%, бензол марки «чда» в качестве азеотропообразующего агента. В качестве катализаторов применяли концентрированную серную кислоту 98%, ортофосфорную кислоту марки «хч» с чистотой не менее 85%, *n*-толуолсульфокислоту марки «ч», сульфокатионитные катализаторы Amberlyst 36 Dry и Amberlyst 36 Wet, КУ-2-ФПП и КИФ-Т.

Перед синтезом проводили очистку *n*-толуолсульфокислоты [19]. Сульфокатиониты КУ-2 ФПП (содержание влаги не более 30%) и КИФ-Т (содержание влаги не более 30–60%) измельчали до размеров 1–2 мм и использовали без дополнительной сушки. Amberlyst 36 Dry (содержание влаги не более 1.5–2%) и Amberlyst 36 Wet (содержание влаги не более 53–59%) также использовали без дополнительной сушки.

Этерификация *n*-бутилового спирта яблочной кислотой протекает в соответствии с реакцией 1.

В круглодонную колбу объемом 250 мл, снабженную ловушкой Дина-Старка и обратным холодильником, загружали 10 г (0.07 моль) яблочной кислоты, 4-х кратный мольный избыток спирта (22 мл *n*-бутанола), 40 мл бензола и 1 масс. % катализатора. Полученную смесь кипятили с азеотропной отгонкой воды до прекращения ее выделения. При использовании гомогенного катализатора реакционную смесь сначала промывали раствором соды для нейтрализации кислоты, затем дистиллированной водой до нейтрального pH, при гетерогенном – отфильтровывали. Полученную реакционную массу перегоняли при остаточном давлении 50 мм.рт.ст. для отделения бензола и избытка бутилового спирта. Чистый эфир выделяли фракционной перегонкой при остаточном давлении 13–15 мм.рт.ст. Температура кипения дибутилового эфира яблочной кислоты 185–186 °С.



Реакция 1
Reaction 1

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ реакционной массы и полученных эфиров проводили методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на аппаратно-программном комплексе «Хроматэк Аналитик» на базе хроматографа «Кристалл-2000М», оснащенного пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой с привитой неполярной фазой DB-1, 100м × 0.2 мм × 0.5 мкм. Параметры анализа:

1) температурный режим колонки: в течение 20 мин выдерживали температуру 150 °С, далее поднимали температуру до 260 °С со скоростью нагрева 5 °С в минуту;

2) температура испарителя – 250 °С;

3) температура детектора – 280 °С;

4) газ-носитель – гелий, деление потока 1/40.

Объем пробы 1 мкл.

Типичная хроматограмма дибутилового эфира яблочной кислоты представлена на рис. 1.

На хроматограмме четко видны два пика рядом с основным продуктом. Для их идентификации проводился масс-спектроскопический анализ на приборе Finnigan Trace DSQ ионизацией электронным ударом при энергии ионизирующих электронов 70 эВ с базой NIST 2002, Xcalibur 1.31. Sp 5¹. Условия проведения анализа: капиллярная колонка ZB 5MS со слабополярной фазой, длина 30 м; внутренний диаметр 0.32 мм; температура инжектора – 250 °С; температура трансферлайна – 280 °С; режим термостатирования колонки: в течение 1 минуты выдерживали температуру 80 °С, далее повышали температуру

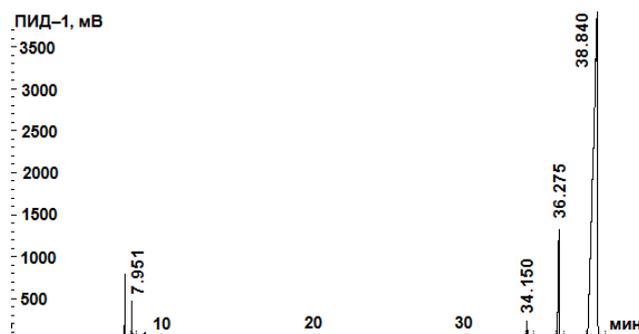


Рис. 1. Хроматограмма дибутилового эфира яблочной кислоты.

Fig. 1. Chromatogram of malic acid dibutyl ester.

до 300 °С со скоростью нагрева 10 °С в минуту; газ-носитель – гелий; расход газа-носителя – 1.3 мл/мин.

По данным базы NIST было установлено, что пик на 34 минуте принадлежит дибутилового эфиру малеиновой кислоты (рис. 2), на 36 минуте – дибутилового эфиру fumarовой кислоты (рис. 3), и основной пик на 38 минуте – бутилового эфиру яблочной кислоты (рис. 4).

Образование эфиров малеиновой и fumarовой кислот возможно двумя способами. Во-первых, это этерификация соответствующих непредельных кислот, содержащихся в качестве примесей в яблочной кислоте, бутанолом по реакции 2.

При этом содержание дибутилового эфира малеиновой кислоты должно быть значительно больше, поскольку эта кислота является основной примесью в исходном сырье.

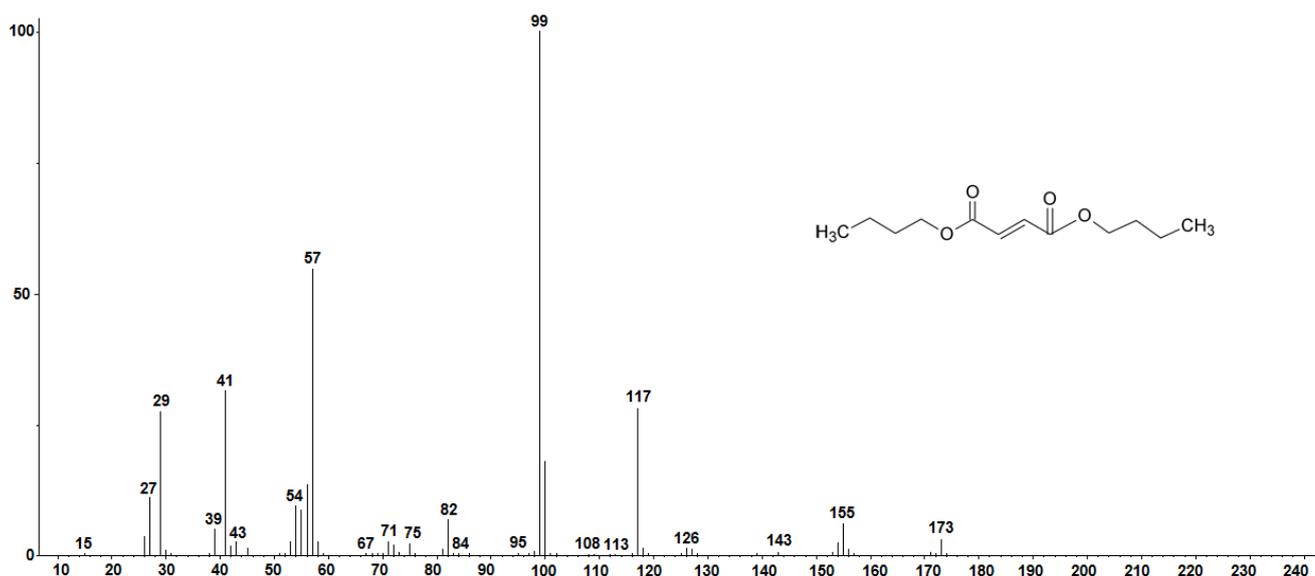
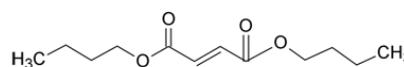


Рис. 2. Масс-спектр дибутилового эфира малеиновой кислоты.

Fig. 2. Mass spectrum of maleic acid dibutyl ester.



¹ NIST Chemistry Webbook, SRD 69. URL: webbook.nist.gov/chemistry/ (Accessed 20.09.2017). <https://doi.org/10.18434/T4D303>

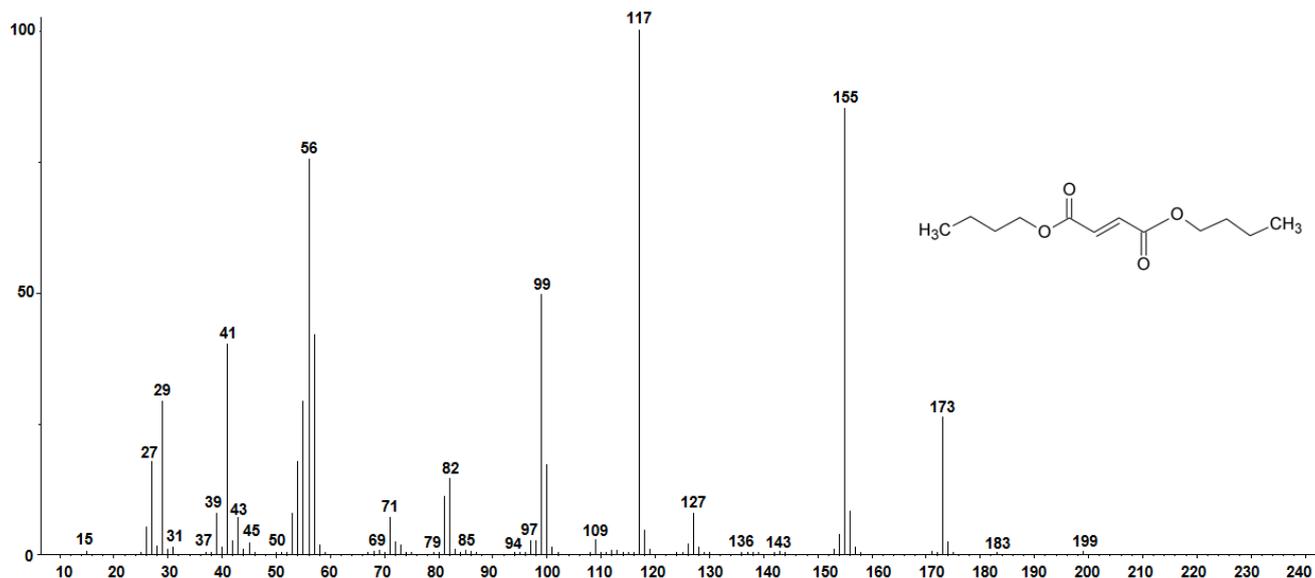


Рис. 3. Масс-спектр дибутилового эфира fumaric кислоты.

Fig. 3. Mass spectrum of fumaric acid dibutyl ester.

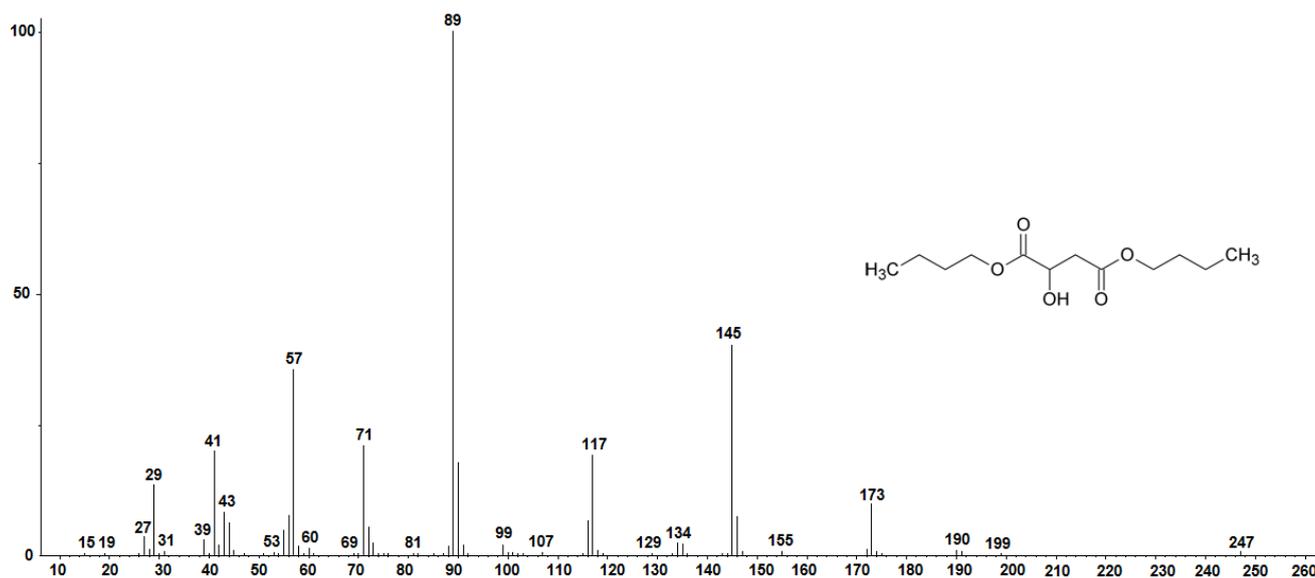
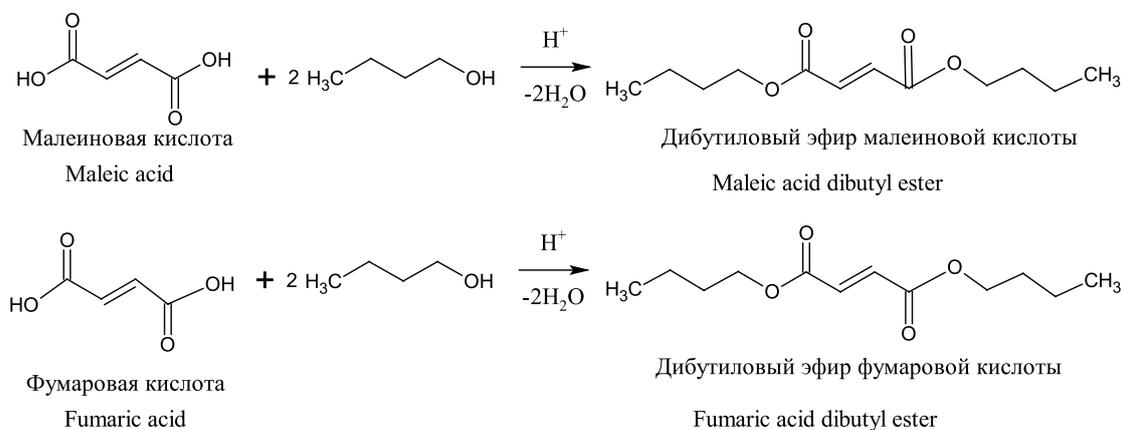


Рис. 4. Масс-спектр дибутилового эфира яблочной кислоты.

Fig. 4. Mass spectrum of malic acid dibutyl ester.



Реакция 2
Reaction 2

Второй вариант – это дегидратация яблочной кислоты с последующей этерификацией (реакция 3 и далее реакция 2) или дегидратация самих эфиров яблочной кислоты по реакции 4. Более вероятным продуктом в этом случае является эфир фумаровой кислоты.

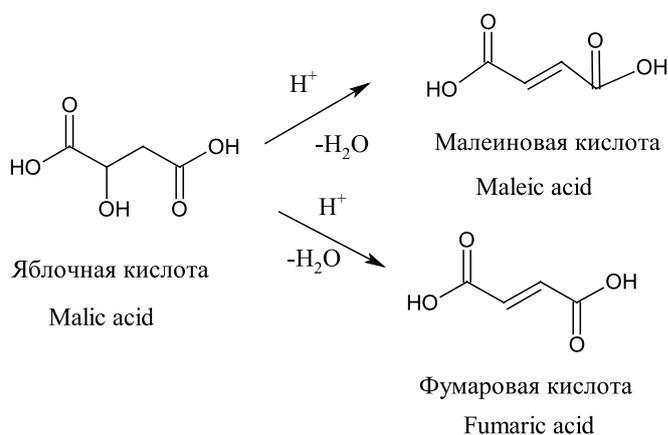
Выход бутилового эфира яблочной кислоты составил: 71% для серной кислоты; 68% для ортофосфорной кислоты; 56% в случае *n*-толуолсульфокислоты; 70% для Amberlyst 36 Dry и 86% для КУ-2-ФПП. При использовании катализаторов Amberlyst 36 Wet и КИФ-Т наблюдали осмоление реакционной массы в процессе синтеза, вследствие чего получить чистый эфир на данных катализаторах не удалось. Примеси эфиров малеиновой и фумаровой кислот присутствовали во всех полученных образцах в разных количествах. Количество эфиров малеиновой кислоты превышало содержание эфиров фумаровой кислоты, что свидетельствует об их образовании по второму варианту.

Для оценки активности применяемых катализаторов был проведен ряд экспериментов в идентичных начальных условиях: температура – 85 °С; количество катализатора 1 масс. %; время синтеза 80 минут. Проводили анализ реакционной массы и

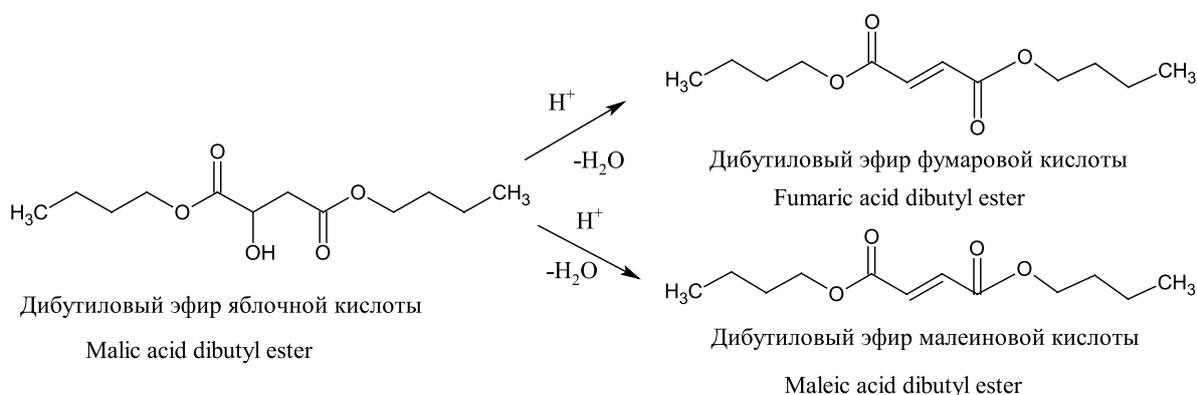
рассчитывали конверсию яблочной кислоты. Также анализировали состав готового продукта после выделения и очистки по описанной выше методике. Результаты представлены в таблице.

Анализ таблицы показывает, что конверсия яблочной кислоты, как и следовало ожидать, максимальна на серной кислоте. Конверсия на сульфокатионите Amberlyst 36 Dry сравнима с конверсией на *n*-толуолсульфокислоте. Снижение конверсии яблочной кислоты при использовании Amberlyst 36 Wet объясняется меньшим количеством активных центров по сравнению с Amberlyst 36 Dry из-за большего содержания влаги в катализаторе. Наименьшую каталитическую активность в реакции этерификации яблочной кислоты за рассмотренный промежуток времени проявляют ортофосфорная кислота, катиониты КУ-2-ФПП и КИФ-Т.

При выделении готового продукта содержание побочных продуктов практически не изменялось. Из таблицы видно, что наибольший процент примесей наблюдается при использовании в качестве катализатора серной кислоты. Содержание эфиров малеиновой и фумаровой кислот при использовании других катализаторов (за исключением Amberlyst 36 Wet и КИФ-Т) находится на



Реакция 3
Reaction 3



Реакция 4
Reaction 4

Анализ полученного продукта на разных катализаторах
Analysis of reaction mass and product on different catalysts

Наименование катализатора Catalyst	Конверсия яблочной кислоты на 80 минуте синтеза, % Conversion of malic acid at 80 minutes, %	Содержание эфиров после выделения и очистки, % Concentration of the product after purification, %		
		Побочные продукты Byproducts	Дибутиловый эфир fumarовой кислоты Fumaric acid dibutyl ester	Основной продукт Main product
Серная кислота Sulfuric acid	95.0	0.9	12.6	86.5
Ортофосфорная кислота Orthophosphoric acid	15.9	0.05	1.15	98.8
<i>n</i> -Толуол-сульфокислота <i>p</i> -Toluenesulfonic acid	45.4	0.2	1.1	98.7
Amberlyst 36 Dry	47.1	0.05	1.25	98.7
Amberlyst 36 Wet	30.8	Осмоление реакционной массы Tarring of the reaction mass		
КУ-2-ФПП КУ-2-FPP	14.3	0.06	1.24	98.7
КИФ-Т KIF-T	5.98	Осмоление реакционной массы Tarring of the reaction mass		

одном уровне и составляет 1.2–1.3 масс. %. Осмоление реакционной массы при использовании катализаторов Amberlyst 36 Wet и КИФ-Т возможно связано с более высокой каталитической активностью в реакции дегидратации и возможной олигомеризацией непредельных кислот, хотя по основным параметрам (полной статической обменной емкости и площади поверхности) Amberlyst 36 Wet и Amberlyst 36 Dry практически равны.

Таким образом, из рассмотренных катализаторов сульфокатионит Amberlyst 36 Dry позволяет проводить процесс этерификации яблочной кислоты с высокой конверсией и селективностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что при этерификации яблочной кислоты бутиловым спиртом нормального строения на разных катализаторах образуются побочные про-

дукты – сложные эфиры fumarовой и малеиновой кислот. Накопление побочных продуктов происходит в результате реакций дегидратации яблочной кислоты или его сложного эфира. Показано, что количество побочных продуктов практически не зависит от катализатора, за исключением серной кислоты. Для получения дибутилового эфира яблочной кислоты рекомендуется использовать сульфокатионит Amberlyst 36 Dry, обеспечивающий оптимальное соотношение между конверсией и селективностью.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-08-00574 а.

The work was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research in the framework of scientific project No. 18-08-00574a.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кузнецов Б.Н. Актуальные направления химической переработки возобновляемой растительной биомассы. *Химия уст. разв.* 2011;19(1):77-85.
- Сушкова С.В., Леванова С.В., Глазко И.Л., Александров А.Ю. Этерификация лимонной кислоты алифатическими спиртами C₂-C₅. *Тонкие химические технологии.* 2017;12(3):28-32.
<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2017-12-3-28-32>
- Hermann, B.G., Patel, M. Today's and tomorrow's bio-based bulk chemicals from white biotechnology. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2007;136(3):361-388.
<https://doi.org/10.1007/s12010-007-9031-9>

REFERENCES

- Kuznetsov B.N. Urgent Directions of Chemical Processing of Renewable Plant Biomass. *Khimiya v interesakh ustoichivogo razvitiya = Chem. Sust. Dev.* 2011;19(1):77-85 (in Russ.).
- Sushkova S. V., Levanova S. V., Glazko I. L., Alexandrov A. Yu. Esterification of citric acid with aliphatic alcohols C₂-C₅. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2017;12(3):28-32 (in Russ.).
<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2017-12-3-28-32>
- Hermann B.G., Patel M. Today's and tomorrow's bio-based bulk chemicals from white biotechnology. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2007;136(3):361-388.
<https://doi.org/10.1007/s12010-007-9031-9>

4. Сенько О.В., Степанов Н.А., Маслова О.В., Лягин И.В., Ефременко Е.Н. Ресурсосберегающая биотехнология получения фумаровой кислоты из возобновляемого растительного сырья. *Вестник КузГТУ*. 2013;1(95):111-113.
5. Santiago Malmierca, Rebeca Díez-Antolínez, Ana Isabel Paniagua, and Mariano Martín. Technoeconomic Study of Biobutanol AB Production. 1. Biomass Pretreatment and Hydrolysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017;56(6):1518-1524. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b02943>
6. Барштейн Р.С., Кирилович В.М., Носовский Ю.Е. Пластификаторы для полимеров. М.: Химия; 1982. 200 с.
7. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: Учебник для вузов. М.: Химия; 1988. 592 с. ISBN: 5-7245-0008-6
8. Липп С.В., Красных Е.Л., Соколов А.Б., Глазко И.Л., Леванова С.В. Синтез сложных эфиров дикарбоновых кислот C₂-C₆ и спиртов C₃-C₆. *Хим. Пром. сегодня*. 2010;8:26-31.
9. Melnyk S., Melnyk Yu., Nykulyshyn I., Shevchuk L. Research into esterification of mixture of lower dicarboxylic acids by 2-ethylhexan-1-ol in the presence of *p*-toluensulfonic acid. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017;6,6(90):10-16. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.114324>
10. Houston T.A., Wilkinson B.L., Blanchfield J.T. Boric Acid Catalyzed Chemoselective Esterification of α -Hydroxycarboxylic Acids. *Org. Lett.* 2004;6(5):679-681. <https://doi.org/10.1021/ol036123g>
11. Нафикова Р.Ф., Рахматуллина Ж.Ф., Рахимкулова А.А., Рахимкулов А.Г., Рахматуллина Ф.Т. Получение фталатного пластификатора с использованием кубовых остатков бутиловых спиртов. *Башкирский химический журнал*. 2006;13(3):60-62.
12. Samoilov V.O., Ramazanov D.N., Nekhaev A.I., Maksimov A.L. Heterogeneous catalytic conversion of glycerol with *n*-butyl alcohol. *Pet. Chem.* 2016;56(2):125-130. <https://doi.org/10.1134/S0965544116010060>
13. Громова В.В., Мамарасулова З.В. Термическая этерификация пентаэритрита алифатическими монокарбоновыми кислотами. *Известия СПбГТИ (ТУ)*. 2013;20(46):64-67.
14. Корнилов П.И., Качалова Т.Н. 3D проектирование установки получения кислородсодержащей добавки к автомобильному бензину. *Вестник Казанского технологического университета*. 2013;16(9):226-227.
15. Migdal C.A., Rowland R.G. Lubricant compositions containing hydroxyl carboxylic and hydroxyl polycarboxylic acid esters: US Pat. 7696136. 2005/0198894 A 1; prior publ. data 15.09.2005; date of patent 13.04.2010.
16. Xiang Z., Xiaodong L. Circular reaction water phase organic acid esterifying device and organic acid esterifying method thereof: CN Pat. 105884611; prior publ. data 26.05.2016; date of patent 24.08.2016.
17. Houston T.A., Wilkinson B.L., Blanchfield J.T. Boric Acid Catalyzed Chemoselective Esterification of α -Hydroxycarboxylic Acids. *Org. Lett.* 2004;6(5):679-681. <https://doi.org/10.1021/ol036123g>
18. Справочник нефтехимика: в 2-х т. Т. 2, под ред. С.К. Огородникова. Л.: Химия; 1978. 592 с.
19. Агейчева Я.Н., Мерзлякова Н.В., Шевцова И.Н. Способ очистки *n*-толуолсульфокислоты: а.с. 1139725 А СССР. № 3491193/23-04; заявл. 08.09.1982; опубл. 15.02.1985. Бюл. № 6.
4. Senko O.V., Stepanov N.A., Maslova O.V., Lyagin I.V., Efremenko E.N. Resource-saving biotechnology of fumaric acid production from renewable sources. *Vestnik KuzGTU*. 2013;1(95): 111-113 (in Russ.).
5. Santiago Malmierca, Rebeca Díez-Antolínez, Ana Isabel Paniagua, and Mariano Martín. Technoeconomic Study of Biobutanol AB Production. 1. Biomass Pretreatment and Hydrolysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017;56(6):1518-1524. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b02943>
6. Barshtein R.S., Kirilovich V.M., Nosovskii Yu.E. *Plastifikatory dlya polimerov* (Plasticizers for polymers). Moscow: Khimiya; 1982. 200 p. (in Russ.).
7. Lebedev N.N. *Khimiya i tekhnologiya osnovnogo organicheskogo i neftekhimicheskogo sinteza: Uchebnik dlya vuzov* (Chemistry and technology of basic organic and petrochemical synthesis: Textbook for high schools). Moscow: Khimiya; 1988. 592 p. (in Russ.). ISBN: 5-7245-0008-6
8. Lipp S.V., Krasnyh E.L., Sokolov A.B., Glazko I.L., Levanova S.V. Synthesis of C₂-C₆ dicarboxylic acid esters and C₃-C₆ alcohols. *Khim. Prom. Segodnya = Chem. Ind. Today*. 2010;8:26-31 (in Russ.).
9. Melnyk S., Melnyk Yu., Nykulyshyn I., Shevchuk L. Research into esterification of mixture of lower dicarboxylic acids by 2-ethylhexan-1-ol in the presence of *p*-toluensulfonic acid. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017;6/6(90):10-16. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.114324>
10. Houston T.A., Wilkinson B.L., Blanchfield J.T. Boric Acid Catalyzed Chemoselective Esterification of α -Hydroxycarboxylic Acids. *Org. Lett.* 2004;6(5):679-681. <https://doi.org/10.1021/ol036123g>
11. Nafikova R.F., Rahmatullina Z.F., Rahimkulova A.A., Rahimkulov A.G., Rahmatullina F.T. The reception of the ftalate plastificator with the use of the indigorests of the butyl alcohol. *Bashkirskii Khimicheskii Zhurnal = Bashkir Chem. J.* 2006;13(3):60-62 (in Russ.).
12. Samoilov V.O., Ramazanov D.N., Nekhaev A.I., Maksimov A.L. Heterogeneous catalytic conversion of glycerol with *n*-butyl alcohol. *Pet. Chem.* 2016;56(2):125-130. <https://doi.org/10.1134/S0965544116010060>
13. Gromova V.V., Mamarasulova Z.V. Thermak esterification of pentaerytrite by aliphatic monocarboxylic acids. *Bulletin of St PbsIT (TU)*. 2013;20(46):64-67 (in Russ.).
14. Kornilov P.I., Kachalova T.N. 3D design of the plant for obtaining an oxygen-containing additive to automotive gasoline. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta (Herald of Kazan Technological University)*. 2013;16(9):226-227 (in Russ.).
15. Migdal C.A., Rowland R.G. Lubricant compositions containing hydroxyl carboxylic and hydroxyl polycarboxylic acid esters: US Pat. 7696136. 2005/0198894 A 1; prior publ. data 15.09.2005; date of patent 13.04.2010.
16. Xiang Z., Xiaodong L. Circular reaction water phase organic acid esterifying device and organic acid esterifying method thereof: CN Pat. 105884611; prior publ. data 26.05.2016; date of patent 24.08.2016.
17. Houston T.A., Wilkinson B.L., Blanchfield J.T. Boric Acid Catalyzed Chemoselective Esterification of α -Hydroxycarboxylic Acids. *Org. Lett.* 2004;6(5):679-681. <https://doi.org/10.1021/ol036123g>
18. Ogorodnikov S.K. (Ed.). *Spravochnik neftekhimika* (Petrochemicals Handbook). V. 2. Moscow: Khimiya; 1978. 592 p. (in Russ.).
19. Ageicheva Ya.N., Merzlyakova N.V., Shevtsova I.N. *Sposob ochistki p-toluolsul'fokisloty* (Method of purification of *p*-toluene sulfonic acid): USSR Pat. 1139725 A; 1985.

Об авторах:

Кузьмина Наталья Сергеевна, инженер кафедры «Технология органического и нефтехимического синтеза» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244). E-mail: kusminans@yandex.ru. <https://orcid.org/0000-0002-5951-5653>

Портнова Светлана Валериевна, кандидат химических наук, доцент кафедры «Технология органического и нефтехимического синтеза» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244). Scopus Author ID: 42062133500, Researcher ID: D-5622-2014, <https://orcid.org/0000-0003-2595-0654>

Красных Евгений Леонидович, доктор химических наук, заведующий кафедрой «Технология органического и нефтехимического синтеза» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244). Scopus Author ID: 6602271562, Researcher ID: I-6314-2013, <https://orcid.org/0000-0002-3886-1450>

About the authors:

Natalia S. Kuzmina, Engineer, Technology of Organic and Petrochemical Synthesis Department, Samara State Technical University (244, Molodogvardeiskaya ul., Samara, 443100, Russia). E-mail: kusminans@yandex.ru. <https://orcid.org/0000-0002-5951-5653>

Svetlana V. Portnova, Cand. of Sci. (Chemistry), Associate Professor, Technology of Organic and Petrochemical Synthesis Department, Samara State Technical University (244, Molodogvardeiskaya ul., Samara, 443100, Russia). Scopus Author ID: 42062133500, Researcher ID: D-5622-2014, <https://orcid.org/0000-0003-2595-0654>

Eugen L. Krasnykh, Dr. of Sci. (Chemistry), Head of the Technology of Organic and Petrochemical Synthesis Department, Samara State Technical University (244, Molodogvardeiskaya ul., Samara, 443100, Russia). Scopus Author ID: 6602271562, Researcher ID: I-6314-2013, <https://orcid.org/0000-0002-3886-1450>

*Поступила: 12.12.2019; Получена после доработки: 02.03.2020; Принята к опубликованию: 06.04.2020.
Submitted: December 12, 2019; Reviewed: March 02, 2020; Accepted: April 06, 2020.*



Исследование влияния процесса модификации на групповой состав битума и модификаторов методом Фурье-ИК-спектроскопии

**И.В. Гордеева^{1,@}, Д.А. Мельников², В.Н. Горбатова¹, Д.С. Резниченко^{2,3},
Ю.А. Наумова³**

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова, Российская академия наук, Москва, 119991 Россия

²Научно-исследовательский институт эластомерных материалов и изделий, Москва, 111024 Россия

³МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, 119454 Россия

@Автор для переписки, e-mail: irinavolchenko90@yandex.ru

Цели. В статье проанализировано влияние процесса модификации на групповой состав битума и битумных вяжущих, содержащих резиновый порошок и гибридный модификатор на основе бутадиен-стирольного термоэластопласта и резиновой крошки. Целью исследования было определение наличия или отсутствия функциональных групп, отражающих направленность физико-химических процессов при получении гибридного модификатора в роторных диспергаторах и при модификации битумных вяжущих.

Методы. Резиновый порошок и гибридный модификатор получены методом высокотемпературного сдвигового измельчения на роторном диспергаторе. Битумы и модифицированные битумные вяжущие исследованы методом инфракрасной спектроскопии с Фурье преобразованием. С помощью метода вычитания спектров установлено, что в процессе изготовления модифицированных битумных вяжущих происходят структурные изменения как в битуме, так и в модификаторах. В работе также проведена экстракция модификаторов (резинового порошка и гибридного модификатора) в толуоле.

Результаты. Проведен количественный анализ изменений, происходящих в групповом составе модификаторов до и после процедуры модификации. Определены активный полимерный и структурный индексы. Отмечена общая тенденция в изменении активного полимерного и структурного индексов для исходных спектров резинового порошка и гибридного модификатора и их спектров, полученных после процедуры вычитания из спектров битумных вяжущих спектра битума.

Выводы. Подтверждена взаимодиффузия ароматических соединений между битумной составляющей и частицами модификаторов. На основании результатов экстракции модификаторов в толуоле и с учетом данных ИК-спектроскопии найдено, что в процессе производства гибридного модификатора совместным соизмельчением резиновой крошки и бутадиен-стирольного термоэластопласта между ними происходит химическое взаимодействие.

Ключевые слова: битум, резино-полимерные композиты, резиновые порошки, ИК-спектроскопия, битумные вяжущие, гибридный модификатор, высокотемпературное сдвиговое измельчение, структурный индекс, метод вычитания спектров.

Для цитирования: Гордеева И.В., Мельников Д.А., Горбатова В.Н., Резниченко Д.С., Наумова Ю.А. Исследование влияния процесса модификации на групповой состав битума и модификаторов методом Фурье-ИК спектроскопии. *Тонкие химические технологии.* 2020;15(2):56-66. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-2-56-66>

Investigation of modified bitumen binders via Fourier-transform infrared spectroscopy

Irina V. Gordeeva^{1,*}, Dmitry A. Melnikov², Victoria N. Gorbatova¹, Dmitry S. Reznichenko^{2,3}, Yulia A. Naumova³

¹N.N. Semenov Federal Research Center of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

²Research Institute of Elastomeric Materials and Products, Moscow, 111024 Russia

³MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

*Corresponding author, e-mail: irinavolchenko90@yandex.ru

Objectives. This study evaluates the effect of the modification process on the group composition of bitumen and bitumen binders containing rubber powder and hybrid modifier that is based on styrene-butadiene thermoplastic elastomer and rubber crumb. The aim of the study was to determine the presence or absence of functional groups that reflect the direction of physicochemical processes during the preparation of a hybrid modifier in rotary dispersers and during the modification of bitumen binders.

Methods. Rubber powder and hybrid modifier were obtained by high-temperature shear grinding using a rotary disperser. Bitumen and modified bitumen binders were investigated via Fourier-transform infrared spectroscopy. Using the method of spectral subtraction, it was determined that during the process of manufacturing modified bitumen binders, structural changes occur in both bitumen and modifiers. During this study, the extraction of modifiers (rubber powder and hybrid modifier) in toluene was performed.

Results. The quantitative analysis of changes in the group composition of modifiers before and after the modification procedure was carried out. The active polymer and structural indices were determined. The general trend of the change in the active polymer and structural indices was noted for the initial spectra of the rubber powder and hybrid modifier, and their spectra were obtained after the procedure of subtraction from the spectra of bitumen binders.

Conclusions. The interdiffusion of aromatic compounds between the bitumen component and modifier particles was confirmed. On the basis of the results of the extraction of modifiers in toluene, and by taking into account the infrared spectroscopy data, it was determined that during the production of hybrid modifier during the simultaneous grinding of rubber crumb and styrene-butadiene thermoplastic elastomer, there was a chemical interaction between them.

Keywords: bitumen, rubber-polymer composites, rubber powders, IR-spectroscopy, bituminous binders, hybrid modifier, high-temperature shear grinding, structural index, spectrum subtraction method.

For citation: Gordeeva I.V., Melnikov D.A., Gorbatova V.N., Reznichenko D.S., Naumova Yu.A. Investigation of modified bitumen binders via Fourier-transform infrared spectroscopy. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2020;15(2):56-66 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-2-56-66>

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы, как в нашей стране, так и во всем мире существенно возросла интенсивность дорожного движения. В связи с этим сохраняют свою актуальность вопросы качества вяжущего для дорожных покрытий, поскольку вклад вяжущего в образование основных дефектов покрытия составляет от 40 до 90% [1]. При этом многочисленные исследования [2–5], проведенные в разных странах, показывают, что немодифицированный битум не способен обеспечить надлежащее качество дорожных покрытий в условиях современного интенсивного движения. Обязательным условием создания высококачественного асфальтобетонного покрытия является модификация битумного вяжущего [6–8].

В качестве модификаторов битумов преимущественно используют термоэластопласты (ТЭП) и резиновые порошки (РП), также в мировой практике осуществляются попытки создания гибридных модификаторов (ГМ) [9–13].

Модификаторы в зависимости от технологии их введения в битумы делятся на две группы:

1) Модификаторы, предназначенные для улучшения свойств битума до приготовления асфальтобетонной смеси в результате проведения «мокрой» модификации, предполагающей этап продолжительной варки битумов при высоких температурах (как правило, более 180 °С). Эффективность модификации в этом случае достигается путем повышения степени диспергирования модификаторов в битуме с помощью высокоскоростных смесителей.

2) Модификаторы, предназначенные для улучшения характеристик асфальтобетонной смеси в результате «сухой» модификации. В этом случае исключается необходимость проведения продолжительных и энергозатратных стадий получения модифицированных битумных вяжущих. Модификаторы вводятся в асфальтобетонную смесь в момент ее приготовления в асфальтобетонном смесителе. К таким модификаторам относятся РП и ГМ, получаемые методом высокотемпературного сдвигового измельчения. Эффективность модификации достигается за счет быстрой деагломерации частиц резинового порошка или гибридного модификатора при контакте с горячим битумом [6, 14–16].

К первой группе относятся практически все известные модификаторы. «Мокрым» способом в основном получают и гибридные вяжущие. Однако в Федеральном исследовательском центре химической физики Российской академии наук разработали уникальный гибридный модификатор, который можно вводить «сухим» способом, аналогично введению РП (модификаторы 2 группы). Это стало возможным благодаря совместному измельче-

нию резиновой крошки (РК) и бутадиен-стирольного термоэластопласта (БСТЭП) методом высокотемпературного сдвигового измельчения (ВСИ).

В настоящей работе методом ИК-спектроскопии проводилось исследование битума, модификаторов и модифицированных битумных вяжущих. Данный метод позволяет фиксировать изменения в групповом составе и структуре битумных материалов в процессе их модификации [17–19]. Целью исследования было определение функциональных групп, наличие или отсутствие которых отражает направленность физико-химических процессов, протекающих при получении гибридного модификатора в роторных диспергаторах и при модификации битумных вяжущих. Для достижения поставленной цели использовали программный продукт OMNIC, с помощью которого проводили процедуру вычитания спектров битума и модификаторов из спектров модифицированных битумных вяжущих. Проведена экстракция резинового порошка и гибридного модификатора толуолом для установления наличия химического взаимодействия между резиной и термоэластопластом в процессе получения гибридного модификатора методом ВСИ.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве исходного битума использовался БНД 60/90, который рекомендуется применять для дорожно-климатических зон II–V. Фактические значения физико-химических показателей исходного битума БНД 60/90 (ОАО «Славнефть – Ярославнефтеоргсинтез», Ярославль, Россия) представлены в табл. 1.

Модификаторы битума, используемые в данном исследовании, это резиновый порошок на основе отработанных шин СТО 11101543-006-2015 (РП исследования) и гибридный модификатор, получаемый соизмельчением резиновой крошки (каскадный метод получения) и бутадиен-стирольного термоэластопласта СТО 11101543-008-2015 (ГМ исследования). Основные характеристики дисперсных эластомерных модификаторов приведены в табл. 2. Данные модификаторы были получены методом ВСИ на современных установках, в роторных диспергаторах (патент 2612637 Российская Федерация, В29В13/00). Исходным сырьем для получения дисперсных модификаторов выступали: резиновая крошка с размером частиц >1 мм – ТУ 2511-002-56465277-14 (ООО «Орис Пром», г. Дзержинск, Московская область, Россия). Для получения ГМ использовали смесь исходной РК и БСТЭП марки СБС 30-01 Л (ОАО «Воронежсинтезкаучук», г. Воронеж, Россия).

Рецептурный состав битумных вяжущих, исследуемых в работе методом ИК-спектроскопии, представлен в табл. 3.

Таблица 1. Физико-химические показатели БНД 60/90
Table 1. Physicochemical characteristics of BND 60/90

Наименование показателя Parameters	Норма по ГОСТ 22245-90 Norm according to GOST 22245-90	Фактическое значение Actual value
Глубина проникания иглы, 0.1 мм Penetration grade of unaged binders, 0.1 mm: при 25 °С / at 25 °С при 25 °С / at 0 °С	61–90 >20	74 22
Температура размягчения по кольцу и шару Softening point of unaged binders, °С	>47	49
Растяжимость, см / Ductility, cm: при 25 °С / at 25 °С при 25 °С / at 0 °С	>55 >3.5	88 3.7
Температура хрупкости / Fraass breaking point, °С	<-15	-22
Температура вспышки, °С Flash point, °С	>230	276
Изменение температуры размягчения после прогрева Changing the softening point after hardening, °С	<5	5
Индекс пенетрации Penetration index	-1.0 ÷ +1.0	-0.4

Таблица 2. Характеристики дисперсных модификаторов
Table 2. Characteristics of disperse modifiers

Показатели Parameters	Единица измерения Units	РП исслед. RP studied	ГМ исслед. HM studied
Средний размер частиц Average particle size	мкм µm	270	250
Удельная поверхность Specific surface	м ² /г m ² /g	0.237	0.312
Насыпная плотность Bulk density	г/см ³ g/cm ³	0.36 ± 0.5	0.32 ± 0.5
Влажность Humidity	% по массе, не более % by weight, no more than	4	3.2
Остаток на сите 0.63 мм Residue on the 0.63-mm sieve	%, не более %, no more than	2	2
Индекс агломерации Agglomeration index	не менее no less than	8	8

Таблица 3. Рецептурный состав исследуемых битумных вяжущих
Table 3. Compounding composition of the investigated bituminous binders

Шифр образца Sample cipher	Образец Sample	Тип модификатора Modifier type	Соотношение БНД модификатор, масс. % Ratio BND/modifier, mass %
1	Битум (БНД) Bitumen (BND)	–	100/0
2	Резино-битумное вяжущее (РБВ) Rubber-bituminous binder (RBB)	Резиновый порошок, получаемый методом ВСИ Rubber powder obtained by high-temperature shear grinding (HTSG)	90/10
3	Гибридное битумное вяжущее (ГБВ) Hybrid bituminous binder (HBB)	Гибридный модификатор, получаемый методом ВСИ Hybrid modifier obtained by HTSG	

Образцы РБВ и ГБВ были получены путем смешения битума и модификаторов, получаемых методом ВСИ, при температуре 160 °С в течение 10 минут при скорости вращения лопастей мешалки 600 об/мин.

Изучение влияния процесса модификации на групповой состав битума проводили с помощью ИК-спектрометра Nicolet™ iS5 фирмы Thermo Scientific™ (США) с приставкой многократного нарушенного полного внутреннего отражения iD3 ATR.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом ИК-спектроскопии были получены спектры исходного немодифицированного битума БНД 60/90, резино-битумных и битумных вяжущих, содержащих ГМ, а также спектры модификаторов – резинового порошка и гибридного модификатора, получаемых методом ВСИ. Сопоставительный анализ модифицирующего действия резинового порошка и гибридного модификатора проводился путем сравнения спектров

битума и его модификаторов до и после проведения модификации битумов. Для этого из спектров модифицированных вяжущих вычитали спектры битума или спектры РП и ГМ, а полученные результаты сопоставляли со спектрами исходных компонентов модифицированных битумных вяжущих.

На первом этапе проводилось исследование изменения состава битума после его модификации резиновым порошком и гибридным модификатором. Результирующие спектры, получаемые при вычитании из спектров модифицированных битумных вяжущих (образцы № 2 и 3) спектров исходных модификаторов, приведены на рис. 1.

Качественный анализ спектров, приведенных на рис. 1, демонстрирует, что структура битумной составляющей в процессе формирования вяжущих меняется. Можно отметить существенное изменение группового состава ароматических соединений в битуме. После модификации битума резиновым

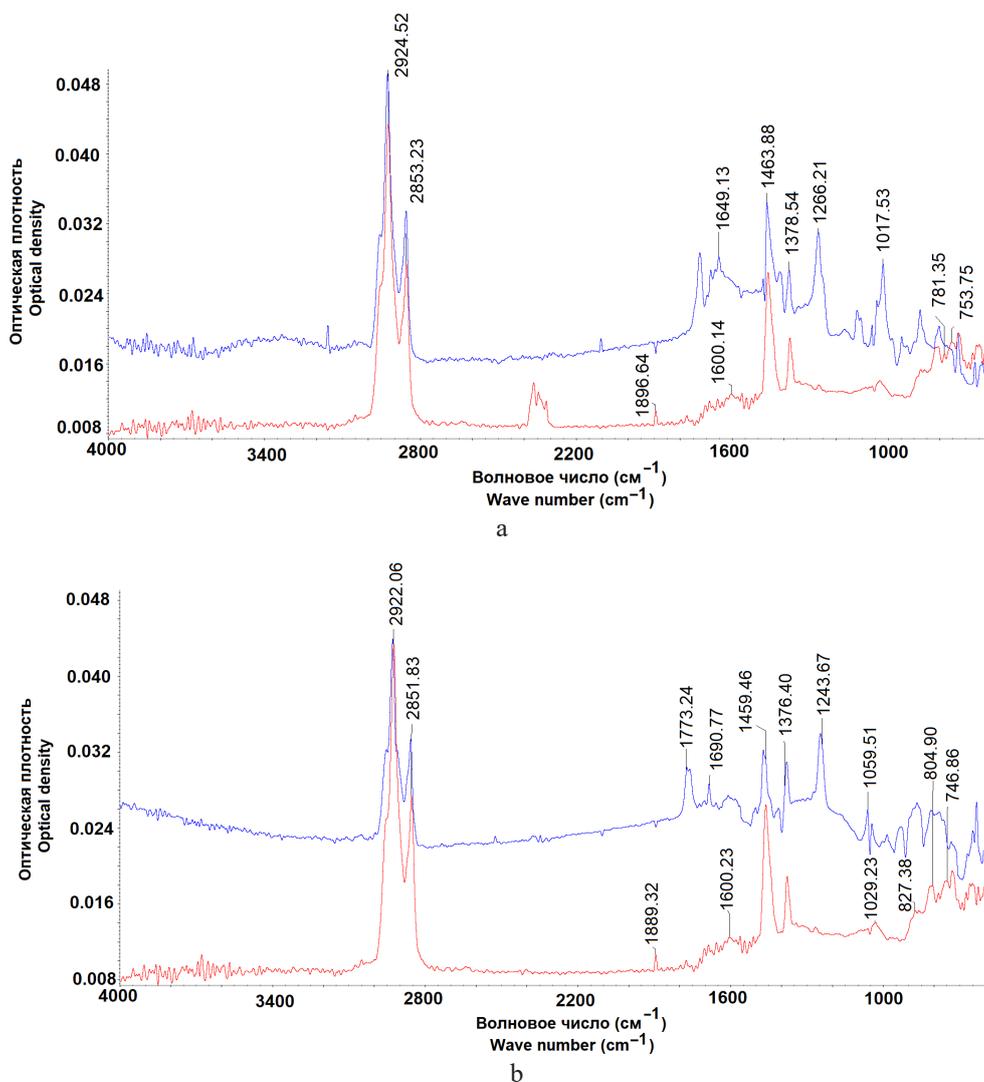


Рис. 1. Спектр исходного битума БНД (красная линия) и спектр битумной составляющей (синяя линия), полученный вычитанием спектра РП (а) и ГМ (б) из спектра модифицированного битумного вяжущего.

Fig. 1. Spectra of original BND bitumen (red line) and bituminous component (blue line) obtained by subtracting the spectrum of rubber powder (RP) (a) and hybrid modifier HM (b) from the spectrum of the modified bituminous binder.

порошком (рис. 1а) вырождаются полосы поглощения таких соединений как *m*-ксилол (753 см^{-1}) и *n*-ксилол (781 см^{-1}), также исчезает полоса ароматических соединений при интенсивности 1600 см^{-1} и полоса из ароматического триплета битума (746 см^{-1}).

На спектре битумной составляющей, полученной вычитанием из спектра РБВ спектра резинового порошка, не наблюдаются полосы поглощения, относящиеся к парафино-нафтенной фракции (например, при интенсивности 1030 см^{-1}). Наличие шестичленных ароматических циклов можно обнаружить в битуме только после модификации (пик при 1892 см^{-1} [20]).

Наличие на поверхности резинового порошка активных радикалов приводит к изменению группового состава кислородсодержащих соединений. Так, вырождаются полосы поглощения ангидридов и эфиров (1771 и 1752 см^{-1} , соответственно), однако появляется полоса, отвечающая валентным колебаниям СО группы (1243 см^{-1} – ацетаты).

Характер изменений в структуре битума после модификации гибридным модификатором (рис. 1б) схож с изменениями, вызванными введением резинового порошка. Групповой состав парафино-нафтенных углеводородов меняется в области 1030 см^{-1} , когда на спектре битумной составляющей после модификации вырождается данная полоса поглощения, присутствующая на спектре исходного битума [21].

При использовании гибридного модификатора наблюдаются изменения в области $900\text{--}600\text{ см}^{-1}$, относящейся к ароматическим соединениям. Происходит вырождение полос индивидуальных ароматических соединений (746 , 753 , 804 см^{-1}), а также полос при интенсивности 1600 и 1892 см^{-1} , характеризующих пяти-, шестичленных циклы ароматических соединений [21–23]. Модификация гибридным модифи-

катором приводит к появлению полосы поглощения в области 1243 см^{-1} (ацетаты, фенолы).

В битумной составляющей модифицированных вяжущих, как в случае РП, так и ГМ, выделяется полоса 1043 см^{-1} , которая соответствует соединениям, содержащим группу S=O (соединения типа R–SO³).

Отличительной особенностью, характерной для спектров, полученных только при использовании ГМ, является присутствие полосы поглощения при интенсивности 700 см^{-1} , отвечающей $\delta(\text{CH})$ -группе ароматического кольца (полистирол), а также отсутствие полосы при интенсивности 1016 см^{-1} , свидетельствующей о присутствии в образце соединений серы в виде структур R–SO–R.

Аналогичная процедура сопоставления спектров исходных модификаторов со спектрами, полученными вычитанием из модифицированных битумных вяжущих спектра битума, показала, что изменения в наборе функциональных групп по их ассортименту и интенсивности пиков незначительны. Главной особенностью спектров модификаторов, как в случае РП, так и для ГМ, после контакта с битумом является появление пиков в низкочастотной области, соответствующих ароматическим соединениям (645 , 680 , 773 , 798 , 841 , 881 , 946 см^{-1}), что подтверждает диффузию ароматических углеводородов из битумной составляющей в объем модификаторов [23].

С учетом полученных данных, на втором этапе данного исследования была поставлена задача изучения влияния модификации битума на физико-химические процессы, протекающие между резиновой крошкой и ТЭП при получении гибридного модификатора. Для решения поставленной задачи был проведен сравнительный анализ результирующих спектров, полученных вычитанием спектра резинового порошка из спектра гибридного модификатора до и после модификации битума (рис. 2).

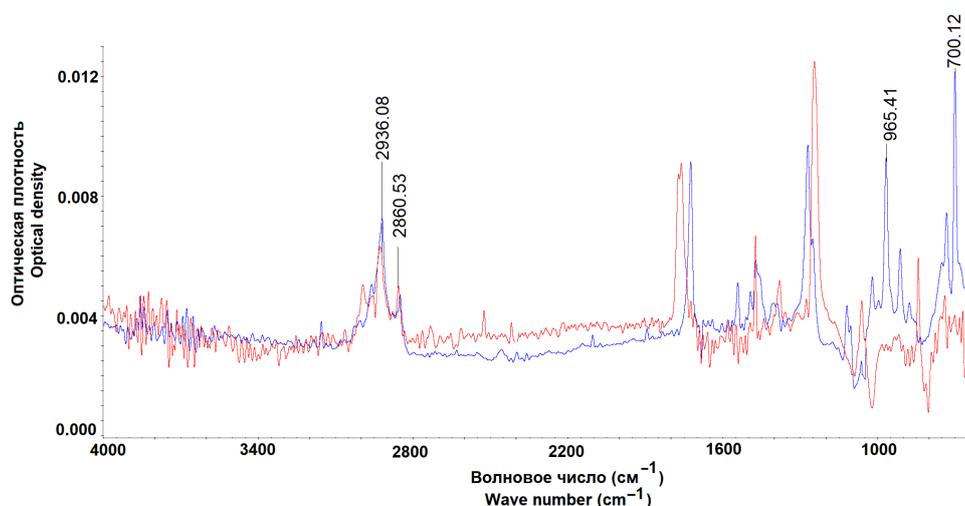


Рис. 2. Спектры, полученные вычитанием спектра РП из спектра ГМ (синяя линия – для исходных модификаторов, красная линия – для модификаторов после процедуры модификации битума).

Fig. 2. Spectra obtained by subtracting the RP spectrum from the HM spectrum (blue line for the original modifiers, red line for modifiers after the bitumen modification procedure).

На спектре до модификации (синяя линия), представленном на рис. 2, выделяются полоса поглощения $\delta(\text{CH})$ -группы ароматического кольца (стирол) при 700 см^{-1} , и полоса, характеризующая присутствие двойных связей $\text{C}=\text{C}$ (965 см^{-1}) [22, 23]. После процедуры модификации битума интенсивность данных пиков существенно снижается, что можно предположительно связать с протеканием диффузионных процессов перехода ненасыщенных соединений в битум.

Для количественного анализа спектров модифицированных битумных вяжущих был применен метод, описанный в работе [24]. Данный подход основывается на том, что в процессе модификации интенсивность и характер пика при 965 см^{-1} , относящегося к *транс*-алкенам, заметно меняется. Так же было установлено, что полоса поглощения 810 см^{-1} , характеризующая $\text{C}-\text{H}$ связи в ароматических соединениях, наоборот, остается практически неизменной, поэтому ее рассматривают в качестве постоянной величины (рис. 3). Параметром, описывающим количественные изменения, происходящие в модифицированном битумном вяжущем и в ГМ в процессе модификации, является активный полимерный индекс (АПИ – индекс активного полимера), рассчитанный по уравнению:

$$\text{АПИ} = \frac{S_{965}}{S_{810}}$$

где S_{965} – площадь пика при 965 см^{-1} ; S_{810} – площадь пика при 810 см^{-1} .

В работе [25] для количественного анализа МБВ используется структурный индекс (относительная оптическая плотность) $I_{\text{CH}=\text{CH}}$, который равен отношению площади пика при 965 см^{-1} к общей площади области между 2000 см^{-1} и 600 см^{-1} :

$$I_{\text{CH}=\text{CH}} = \frac{S_{965}}{\sum S_{2000-600}}$$

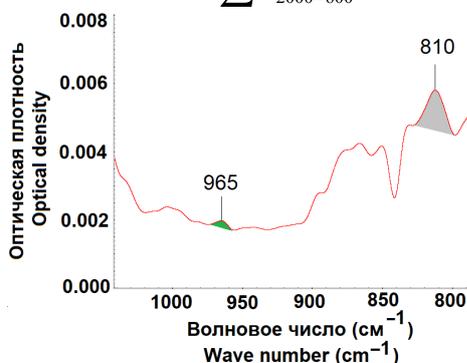


Рис. 3. Определение пиков для расчета АПИ на примере ГБВ.

Fig. 3. Determination of peaks for calculating API using HBV as an example.

Результаты количественного анализа спектров модифицированных битумных вяжущих представлены в табл. 4.

Анализ данных, приведенных в табл. 4, позволяет отметить общие тенденции в изменении АПИ и $I_{\text{CH}=\text{CH}}$ в исходных спектрах резинового порошка и гибридного модификатора и их спектрах, полученных после процедуры вычитания из спектров битумных вяжущих спектра битума. Более высокие значения данных показателей для гибридного модификатора по сравнению с резиновым порошком являются закономерными и связаны с наличием полибутадиеновой составляющей БСТЭП.

Обратная картина, наблюдаемая при анализе спектров РП и ГМ после получения битумных вяжущих, позволяет сделать предположение о возможных химических взаимодействиях между резиновой крошкой и ТЭП в процессе их соизмельчения. При анализе спектров модифицированных битумных вяжущих получены существенно более низкие численные значения АПИ и $I_{\text{CH}=\text{CH}}$. Это может быть обусловлено как более низкими концентрациями модификаторов в вяжущем (битум/модификатор 90/10 масс. %), так и встраиванием части свободной низкомолекулярной полимерной компоненты модификаторов в формируемую структуру битумного вяжущего. Снижение значений структурного индекса $I_{\text{CH}=\text{CH}}$ у гибридного модификатора после модификации подтверждает данные качественного анализа, приведенного на рис. 2. Это означает, что в процессе производства гибридного модификатора происходит заметное физико-химическое взаимодействие между исходными компонентами.

Для выявления факта наличия химического взаимодействия между резиновой крошкой и ТЭП в процессе получения гибридного модификатора битума методом ВСИ была проведена экстракция бутадиен-стирольного термоэластопласта из образца ГМ. Исходный резиновый порошок и гибридный модификатор, полученные методом ВСИ, помещали в толуол и выдержали в нем в течение 14 дней. После фильтрации образцы высушивали и взвешивали. Сушка образцов осуществлялась при постоянных температуре и влажности. Продолжительность сушки определялась достижением постоянной величины массы экстрагированных образцов с точностью до $\pm 0.001 \text{ г}$. Результаты испытаний представлены в табл. 5.

Из табл. 5 видно, что в толуоле растворяется большая часть ТЭП (>75 % в случае ГМ 5/95 и >85 % для ГМ 20/80), введенного в гибридный модификатор, что также подтверждает факт наличия взаимодействия между полимером и резиновой крошкой на стадии их соизмельчения в роторном диспергаторе.

Таблица 4. Количественный анализ спектров МБВ и модификаторов
Table 4. Quantitative analysis of the spectra of MBV and modifiers

Образец Sample	Активный полимерный индекс (АПИ) Active polymer index (API)	Структурный индекс $I_{\text{CH}=\text{CH}}$ Structural index $I_{\text{CH}=\text{CH}}$
До модификации Before modification		
РП / RP	1.466	0.0277
ГМ / HM	3.245	0.0443
После модификации After modification		
РП / RP	0.2400	0.0086
ГМ / HM	0.2110	0.0052

Таблица 5. Результаты экстракции РП и ТЭП толуолом
Table 5. Results of the extraction of RP and thermoplastic with toluene

Показатели Parameters	Модификаторы/Содержание БСТЭП, масс. % Modifiers/styrene-butadiene thermoplastic elastomer (TPE) content, mass %		
	РП / RP	ГМ / HM	
	0	5	20
Масса образца, г Sample mass, g	0.1207	0.1915	0.1984
Масса образца после экстракции, г Mass of the sample after extraction, g	0.1128	0.1723	0.1543
Масса веществ, экстрагированных толуолом, г Mass of substances extracted with toluene, g	0.0079	0.0192	0.0441
Массовая доля веществ, экстрагированных толуолом Mass fraction of substances extracted with toluene, %	6.54	10.02	22.23
Массовая доля ТЭП, экстрагированного толуолом Mass fraction of extracted with toluene, %	–	3.81	17.0

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение метода вычитания спектров позволило оценить структурные изменения, происходящие в битуме и его модификаторах в процессе изготовления модифицированных битумных вяжущих. Установлено, что при такой модификации происходит диффузия ароматических углеводородов из битумной составляющей в частицы модификаторов. В процессе модификации в битумной части формируются шестичленные циклические ароматические соединения, изменяется состав парафино-нафтеновых углеводородов, образуются соединения серы, которая «переходит» из частиц модификаторов в битум. Таким образом, в данном исследовании с помощью ИК-спектроскопии было подтверждено явление взаимодиффузии между битумом и модификаторами (РП и ГМ).

Анализ результатов экстракции гибридных модификаторов в толуоле и данных по ИК-спектроскопии позволяет сделать вывод, что между резиновой крошкой и термоэластопластом при их совместном измельчении на роторном диспергаторе методом ВСИ происходит химическое взаимодействие.

Благодарности

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной Федеральным исследовательским центром химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук на выполнение государственного задания, тема 0082-2019-0009 (AAAA-A20-120021390044-2).

Acknowledgments

The study was supported by the N.N. Semenov Federal Research Center of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, the project of the state assignment No. 0082-2019-0009 (AAAA-A20-120021390044-2).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Partl M.N., Bahia H.U., Canestrari F., Roche Ch., Benedetto H.D., Piber H., Sybilski D. (eds.) *Advances in Inter-laboratory Testing and Evaluation of Bituminous Materials: State-of-the-Art Report of the RILEM Technical Committee 206-ATB*. Springer; 2013. V. 9. 453 p.
2. Leseur D., Gerard J.-F., Claudy P., Letoffe J.-M., Planche J.-P., Martin D. A structure-related model to describe asphalt linear viscoelasticity. *J. Rheol.* 1996;40:813-856. <https://doi.org/10.1122/1.550764>
3. Гохман Л.М. Битумы, полимерно-битумные вяжущие, асфальтобетон, полимерасфальтобетон: учебно-методическое пособие. М.: ЗАО «ЭКОН-ИНФОРМ»; 2008. 117 с.
4. Soenen H., Lu X., Redelius P. The morphology of SBS modified bitumen in binders and in asphalt mix. In: *Advanced Testing and Characterization of Bituminous Materials*, London: Taylor & Francis Group; 2009. P. 151-160. ISBN 978-0-415-55854-9
5. Behnood A., Gharehveran M.M. Morphology, rheology, and physical properties of polymer-modified asphalt binders. *Eur. Polym. J.* 2019;112:766-791. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.10.049>
6. Никольский В.Г., Дударева Т.В., Красоткина И.А., Зверева У.Г., Бекешев В.Г., Рочев В.Я., Каплан А.М., Чекунаев Н.И., Внукова Л.В., Стырикович Н.М., Гордеева И.В. Разработка и свойства новых наномодификаторов для дорожного покрытия. *Химическая физика*. 2014;33(7):87-93. <https://doi.org/10.7868/s0207401x14070073>
7. Schaur A., Unterberger S., Lackner R. Impact of molecular structure of SBS on thermomechanical properties of polymer modified bitumen. *Eur. Polym. J.* 2017;96:256-265. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.09.017>
8. Loderer C., Partl M.N., Poulikakos L.D. Effect of crumb rubber production technology on performance of modified bitumen. *Constr. Build. Mater.* 2018;191:1159-1171. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.046>
9. Biro S., Fazekas B. Asphalt rubber versus other modified bitumens. *Road Mater. Pavement*. 2012. URL: http://www.ra-foundation.org/wp-content/uploads/2013/02/020-PAP_017.pdf
10. Greene J., Chun S., Nash T., Choubane B. Evaluation and Implementation of PG 76-22 Asphalt Rubber Binder in Florida. *Transport. Res. Rec.* 2015;2524(1);3-10. <https://doi.org/10.3141/2524-01>
11. Илиополов С.К., Мардиросова И.В., Щеглов А.Г., Чубенко Е.Н., Черсков Р.М., Хаддад Л.Н. Резиносодержащий полимерный модификатор битума. Патент РФ № 2266934. Бюл. №36. 27.12.2005.
12. Фролов И.Н., Юсупова Т.Н., Ганеева Ю.М., Барская Е.Е., Романов Г.В. Физико-химические особенности модификации товарных битумов смесевыми олефиновыми термoplastами. *Нефтегазовое дело*. 2008(2). URL: http://ogbus.ru/authors/Frolov/Frolov_1.pdf
13. Senise S., Carrera V., Navarro F.J., Partal P. Thermomechanical and microstructural evaluation of hybrid rubberised bitumen containing a thermoplastic polymer. *Construct. Build. Mater.* 2017;157:873-884. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.09.126>
14. Гордеева И.В., Никольский В.Г., Наумова Ю.А. Гибридный модификатор на основе измельченного вулканизата, получаемого методом высокотемпературного сдвигового измельчения. Сборник докладов XX Юбилейной научно-практической конференции «Резиновая промышленность: Сырье. Материалы. Технологии». Москва: НИИШП; 2015:217-220.

REFERENCES

1. Partl M.N., Bahia H.U., Canestrari F., Roche Ch., Benedetto H.D., Piber H., Sybilski D. (eds.) *Advances in Inter-laboratory Testing and Evaluation of Bituminous Materials: State-of-the-Art Report of the RILEM Technical Committee 206-ATB*. Springer; 2013. V. 9. 453 p.
2. Leseur D., Gerard J.-F., Claudy P., Letoffe J.-M., Planche J.-P., Martin D. A structure-related model to describe asphalt linear viscoelasticity. *J. Rheol.* 1996;40:813-856. <https://doi.org/10.1122/1.550764>
3. Gokhman, L.M. *Bitumy, polimerno-bitumnye vyazhushchie, asfal'tobeton, polimerasfal'tobeton: uchebno-metodicheskoe posobie* (Bitumen, polymer-bitumen binders, asphalt concrete, polymerasphaltobeton: teaching aid). Moscow: EKON-INFORM; 2008. 117 p. (in Russ.).
4. Soenen H., Lu X., Redelius P. The morphology of SBS modified bitumen in binders and in asphalt mix. In: *Advanced Testing and Characterization of Bituminous Materials*, London: Taylor & Francis Group; 2009. P. 151-160. ISBN 978-0-415-55854-9
5. Behnood A., Gharehveran M.M. Morphology, rheology, and physical properties of polymer-modified asphalt binders. *Eur. Polym. J.* 2019;112:766-791. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.10.049>
6. Nikol'skii V.G., Dudareva T.V., Krasotkina I.A., Zvereva U.G., Bekeshev V.G., Rochev, V.Ya., Kaplan A.M., Chekunaev N.I., Vnukova L.V., Styrikovich N.M., Gordeeva I.V. Development and properties of new nanomodifiers for road coating. *Khimicheskaya Fizika*. 2014;33(7):87-93 (in Russ.). <https://doi.org/10.7868/s0207401x14070073>
7. Schaur A., Unterberger S., Lackner R. Impact of molecular structure of SBS on thermomechanical properties of polymer modified bitumen. *Eur. Polym. J.* 2017;96:256-265. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.09.017>
8. Loderer C., Partl M.N., Poulikakos L.D. Effect of crumb rubber production technology on performance of modified bitumen. *Constr. Build. Mater.* 2018;191:1159-1171. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.046>
9. Biro S., Fazekas B. Asphalt rubber versus other modified bitumens. *Road Mater. Pavement*. 2012. Available from: http://www.ra-foundation.org/wp-content/uploads/2013/02/020-PAP_017.pdf
10. Greene J., Chun S., Nash T., Choubane B. Evaluation and Implementation of PG 76-22 Asphalt Rubber Binder in Florida. *Transport. Res. Rec.* 2015;2524(1);3-10. <https://doi.org/10.3141/2524-01>
11. Iliopolov S.K., Martirosova I.V., Shcheglov G.A., Chubenko E.N., Cherskov R.M., Haddad L.N. Rubber-polymer bitumen modifier. Patent RF No. 2266934. Bul. No. 36. 27.12.2005 (in Russ.).
12. Frolov I. N., Yusupova T. N., Ganeeva Yu. M., Barskaya E. E., Romanov G. V. Physical and chemical features of modification of commodity bitumen by mixed olefin thermoplastics. *Neftgazovoe delo*. 2008(2). Available from: http://ogbus.ru/authors/Frolov/Frolov_1.pdf (in Russ.).
13. Senise S., Carrera V., Navarro F.J., Partal P. Thermomechanical and microstructural evaluation of hybrid rubberised bitumen containing a thermoplastic polymer. *Construct. Build. Mater.* 2017;157:873-884. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.09.126>
14. Gordeeva I.V., Nikol'skii V.G., Naumova Yu.A. Hybrid modifier on the basis of crushed vulcanizate obtained by the method of high-temperature shear grinding. Collection of papers of the XX Anniversary Scientific-Practical Conference "Rubber Industry: Raw Stocks, Materials, Technologies" Moscow: NIISHP; 2015:217-220 (in Russ.).

15. Зверева У.Г. Резинобитумные композиты на основе дорожного битума и активного резинового порошка (АПДДР): получение, структура, реологические свойства, применение. Дисс. кан. хим. наук: 02.00.06. М.: 2016. 149 с.
16. Берлин А.А., Дударева Т.В., Красоткина И.А., Никольский В.Г. Утилизация отходов шинной резины и активный порошок дискретно девулканизированной резины. *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2018;2:27-35.
17. Zhu C., Zhanga H., Xua G., Wub C. Investigation of the aging behaviors of multi-dimensional nanomaterials modified different bitumens by Fourier transform infrared spectroscopy. *Construct. Build. Mater.* 2018;167:536-542. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.056>
18. Weigel S., Stephan D. The prediction of bitumen properties based on FTIR and multivariate analysis methods. *Fuel*. 2017;208(15):655-661. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.07.048>
19. Yao H., Dai Q., You Zh. Fourier Transform Infrared Spectroscopy characterization of aging-related properties of original and nano-modified asphalt binders. *Construct. Build. Mater.* 2015;101:1078-1087. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.10.085>
20. Nivitha M.R., Prasad E., Krishnan J.M. Transitions in unmodified and modified bitumen using FTIR spectroscopy. *Mater. Struct.* 2019;52(7):1-11. <https://doi.org/10.1617/s11527-018-1308-7>
21. Макаров Д.Б., Ягунд Э.М., Аюпов Д.А., Мурафа А.В., Фасхутдинов К.А., Хозин В.Г., Яхин Р.Г. Изучение битумно-полимерных вяжущих, модифицированных смесевыми термоэластопластами, методом ИК-спектроскопии. *Известия КГАСУ*. 2015;4(34):280-286.
22. Bellamy L.J. *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*. Dordrecht: Springer; 1975. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-6017-9>
23. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Издательство «Мир»; 1966. 411 с.
24. Tang N., Huang W., Xiao F. Chemical and rheological investigation of high-cured crumb rubber-modified asphalt. *Construct. Build. Mater.* 2016;123:847-854. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.07.131>
25. Zhang F., Hu C. The research for structural characteristics and modification mechanism of crumb rubber compound modified asphalts. *Construct. Build. Mater.* 2015;76(1):330-342. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.12.013>
15. Zvereva U.G. Rubber-bitumen composites on the basis of bitumen and active rubber powder (APDDR): preparation, structure, rheological properties, application. Diss. of Cand. of Chem. Sci.: 02.00.06. Moscow: 2016. 149 p. (in Russ.).
16. Berlin A.A., Dudareva T.V., Krasotkina I.A., Nikolskii V.G. Disposal of waste tire rubber and active powder of discretely devulcanized rubber. *All materials. Encyclopedic reference book*. 2018;2:27-35 (in Russ.).
17. Zhu C., Zhanga H., Xua G., Wub C. Investigation of the aging behaviors of multi-dimensional nanomaterials modified different bitumens by Fourier transform infrared spectroscopy. *Construct. Build. Mater.* 2018;167:536-542. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.056>
18. Weigel S., Stephan D. The prediction of bitumen properties based on FTIR and multivariate analysis methods. *Fuel*. 2017;208(15):655-661. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.07.048>
19. Yao H., Dai Q., You Zh. Fourier Transform Infrared Spectroscopy characterization of aging-related properties of original and nano-modified asphalt binders. *Construct. Build. Mater.* 2015;101:1078-1087. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.10.085>
20. Nivitha M.R., Prasad E., Krishnan J.M. Transitions in unmodified and modified bitumen using FTIR spectroscopy. *Mater. Struct.* 2019;52(7):1-11. <https://doi.org/10.1617/s11527-018-1308-7>
21. Makarov D.B., Agung E.M., Ayupov D.A., Murafa A.V., Faskhutdinov K.A., Khozin V.G., Yakhin R.G. Study of bitumen-polymer binders, modified by mixed thermoplastic elastomer by the method of IR-spectroscopy. *Izvestiya KGASU = News of the KSUAE*. 2015;4(34):280-286. (in Russ.).
22. Bellamy L.J. *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*. Dordrecht: Springer; 1975. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-6017-9>
23. Nakamoto K. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. New York: John Wiley & Sons, Inc.; 1963.
24. Tang N., Huang W., Xiao F. Chemical and rheological investigation of high-cured crumb rubber-modified asphalt. *Construct. Build. Mater.* 2016;123:847-854. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.07.131>
25. Zhang F., Hu C. The research for structural characteristics and modification mechanism of crumb rubber compound modified asphalts. *Construct. Build. Mater.* 2015;76(1):330-342. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.12.013>

Об авторах:

Гордеева Ирина Владимировна, младший научный сотрудник, Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова, Российская академия наук (119991, Россия, Москва, ул. Косыгина, д. 4). E-mail: irinavolchenko90@yandex.ru. Scopus Author ID 39261264400, ResearcherID E-6567-2014, <https://orcid.org/0000-0002-9879-3701>

Мельников Дмитрий Анатольевич, инженер, ООО «Научно-исследовательский институт эластомерных материалов и изделий» (111024, Россия, Москва, Перовский проезд, д. 2, стр. 1). E-mail: d.melnikov@1lab.niemi.com. <https://orcid.org/0000-0001-7126-3391>

Горбатова Виктория Николаевна, инженер, Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова, Российская академия наук (119991, Россия, Москва, ул. Косыгина, д. 4). E-mail: vik21477677@yandex.ru. <https://orcid.org/0000-0003-1592-345X>

Резниченко Дмитрий Сергеевич, кандидат технических наук, генеральный директор, ООО «Научно-исследовательский институт эластомерных материалов и изделий» (111024, Россия, Москва, Перовский проезд, д. 2, стр. 1); старший преподаватель, кафедра физики и химии материалов имени Б.А. Догадкина, Физико-технологический институт, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119435, Россия, Москва, улица Малая Пироговская, д. 1, стр. 5). ResearcherID B-6738-2016, <https://orcid.org/0000-0001-8326-667X>

Наумова Юлия Анатольевна, доктор химических наук, профессор кафедры химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: naumova_yulia@mail.ru. ResearcherID C-1077-2018, <https://orcid.org/0000-0001-9968-8244>

About the authors:

Irina V. Gordeeva, Junior Research Assistant, N.N. Semenov Federal Research Center of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences (4, ul. Kosygina, Moscow, 119991, Russia). E-mail: irinavolchenko90@yandex.ru, Scopus Author ID 39261264400, ResearcherID E-6567-2014, <https://orcid.org/0000-0002-9879-3701>

Dmitry A. Melnikov, Engineer, Research Institute of Elastomeric Materials and Products (2, b. 1, Perovskii proezd, Moscow, 111024, Russia). E-mail: d.melnikov@1lab.niimi.com. <https://orcid.org/0000-0001-7126-3391>

Victoria N. Gorbatova, Engineer, N.N. Semenov Federal Research Center of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, (4, ul. Kosygina, Moscow, 119991, Russia). E-mail: vik21477677@yandex.ru. <https://orcid.org/0000-0003-1592-345X>

Dmitry S. Reznichenko, Cand. of Sci., General Director, Research Institute of Elastomeric Materials and Products (2, b. 1, Perovskii proezd, Moscow, 111024, Russia); Senior Teacher, B.A. Dogadkin Department of Material Physics and Chemistry, Physico-Technological Institute, MIREA – Russian Technological University (1, b. 5, Malaya Pirogovskaya ul., Moscow, 119435, Russia). ResearcherID B-6738-2016, <https://orcid.org/0000-0001-8326-667X>

Yulia A. Naumova, Dr. of Sci. (Chemistry), Professor, Department of Chemistry and Processing Technology of Elastomers, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: naumova_yulia@mail.ru. Researcher ID C-1077-2018, <https://orcid.org/0000-0001-9968-8244>

*Поступила: 01.07.2019; Получена после доработки: 31.01.2020; Принята к опубликованию: 02.04.2020.
Submitted: July 01, 2019; Reviewed: January 31, 2020; Accepted: April 02, 2020.*

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-2-67-76>



УДК 546.77+ 661.877.22

Оксид молибдена(VI): Новые методы синтеза и свойства

Е.Е. Никишина[@], Е.Н. Лебедева, Д.В. Дробот

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, 119454 Россия

[@]Автор для переписки, e-mail: helena_nick@mail.ru

Цели. Целью работы была разработка новых методов синтеза оксида молибдена(VI), являющегося предшественником для синтеза функциональных материалов на его основе, а также исследование физико-химических свойств полученных фаз.

Методы. Синтезированные фазы и продукты их термолиза изучали методами дифференциально-термического анализа, ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, гранулометрии.

Результаты. Разработаны три метода синтеза оксида молибдена(VI) и исследованы физико-химические свойства полученных оксидных фаз. Первый способ заключался во взаимодействии пентахлорида молибдена с раствором аммиака концентрацией 6.0–9.5 моль/л, второй – во взаимодействии пентахлорида ниобия с раствором серной кислоты, третий – во взаимодействии молибдата аммония с азотной кислотой. В первом случае образовался гидроксид молибдена(V) $\text{MoO}(\text{OH})_3$ бурого цвета, во втором случае наблюдалось образование осадка ярко-синего цвета – молибденовой сини $\text{MoO}_{2.75}$, в третьем случае образовался гидратированный оксид $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ белого цвета.

Выводы. Дифференциально-термический и рентгенофазовый анализы показали, что во всех случаях образцы представляют собой аморфные фазы. Термическая обработка ($T = 580^\circ\text{C}$) синтезированных фаз приводит к образованию триоксида молибдена ромбической модификации. Для всех продуктов термолиза рассчитаны параметры решетки и рентгеновская плотность. Проведено исследование влияния термической обработки на размер частиц синтезированных образцов и продуктов их термолиза. Гранулометрический анализ показал, что в зависимости от способа получения триоксида молибдена, образуются частицы разного диаметра. Наименьший размер частиц (0.3–0.6 мкм) обнаружен у триоксида молибдена – продукта термолиза образца, полученного при взаимодействии пентахлорида молибдена с концентрированным раствором аммиака.

Ключевые слова: молибден, оксиды, термический анализ, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, гранулометрический анализ.

Для цитирования: Никишина Е.Е., Лебедева Е.Н., Дробот Д.В. Оксид молибдена(VI): Новые методы синтеза и свойства. *Тонкие химические технологии.* 2020;15(2):67-76. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-2-67-76>

Molybdenum(VI) oxide: New methods of synthesis and properties

Elena E. Nikishina[@], Elena N. Lebedeva, Dmitry V. Drobot

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

[@]Corresponding author, e-mail: helena_nick@mail.ru

Objectives. The present study aims to develop new methods for the synthesis of molybdenum(VI) oxide, which is a precursor for the synthesis of functional materials, as well as to investigate the physicochemical properties of the resulting oxide phases.

Methods. The synthesized phases and the products of their thermolysis were studied by differential thermal analysis, IR spectroscopy, X-ray diffraction analysis, and granulometry.

Results. Three methods for the synthesis of molybdenum(VI) oxide were developed, and the physicochemical properties of the oxide phases obtained were studied. The first method consisted in the reaction of molybdenum pentachloride with a 6.0–9.5 mol/L ammonia solution, the second one was the reaction of niobium pentachloride with a sulfuric acid solution, and the third method involved the reaction of ammonium molybdate with nitric acid, affording brown molybdenum(V) $\text{MoO}(\text{OH})_3$ hydroxide, a bright blue precipitate of molybdenum blue $\text{MoO}_{2.75}$, and white hydrated oxide $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, respectively.

Conclusions. A series of thermal and X-ray diffraction analysis demonstrated that in all cases the samples were amorphous phases. Heat treatment at 580 °C of the synthesized phases led to the formation of a rhombic modification of molybdenum trioxide. The lattice parameters and X-ray density were calculated for all thermolysis products. The effect of heat treatment on the particle size of the synthesized samples and their thermolysis products was studied. Particle size analysis demonstrated that particles of different diameters were formed depending on the synthetic method. The smallest particle size (0.3–0.6 μm) was found in molybdenum trioxide, a product of the thermolysis of the sample obtained by the reaction of molybdenum pentachloride with a concentrated ammonium solution.

Keywords: molybdenum, oxides, thermal analysis, X-ray diffraction analysis, IR spectroscopy, particle size analysis.

For citation: Nikishina E.E., Lebedeva E.N., Drobot D.V. Molybdenum(VI) oxide: New methods of synthesis and properties. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2020;15(2):67-76 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-2-67-76>

ВВЕДЕНИЕ

Молибден образует соединения, в которых степень окисления металла варьируется в широких пределах, что обуславливает богатую химию его оксидных фаз. Несмотря на повышенный интерес к оксидным фазам молибдена, в особенности MoO_2 и MoO_3 , сведения об их свойствах явно недостаточны. Изучение оксидов молибдена позволит обнаружить новые сферы их использования в современной промышленности. В частности, они являются потенциальными кандидатами для эффективных систем электрохимического накопления энергии благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, таким как проводимость, механическая и термическая стабильность [1–4].

На рис. 1 представлена ($T-x$)_p-диаграмма состояния системы молибден–кислород.

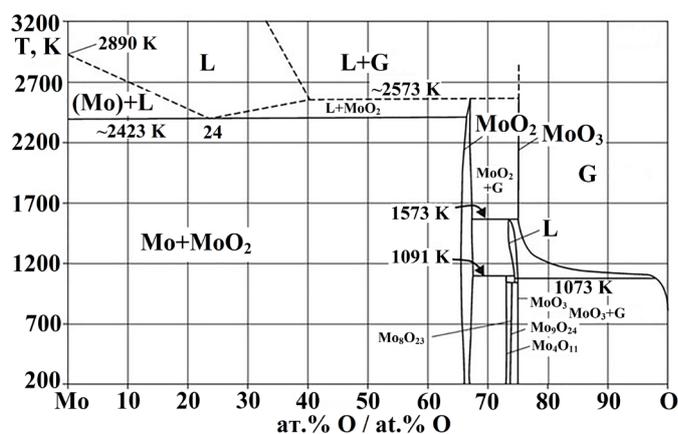


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы молибден–кислород [5].

Fig. 1. Phase diagram of the molybdenum–oxygen system [5].

Стабильными оксидами данной системы являются триоксид молибдена MoO_3 (α -фаза) и диоксид молибдена MoO_2 (δ -фаза). Известно существование восьми фаз промежуточного между MoO_3 и MoO_2 состава: Mo_4O_{11} , Mo_5O_{14} , Mo_6O_{17} , Mo_7O_{20} , Mo_8O_{23} , Mo_9O_{26} , $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$, $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$. У данных фаз наблюдается ярко выраженная нестехиометрия. Большинство из них нестабильны. Например, фаза Mo_4O_{11} диспропорционирует с образованием MoO_2 и MoO_3 . Характер связи в оксидах в основном ионный, частично ковалентный. Летучесть оксидов подтверждает ковалентный характер связи [5–8].

Оксид молибдена(IV) кристаллизуется в искаженной моноклинной решетке типа рутила ($a = 0.5611$ нм, $b = 0.4856$ нм, $c = 0.5628$ нм). Оксид имеет цепочечную структуру, состоящую из октаэдров MoO_6 , которые связаны между собой общими ребрами и вершинами (рис. 2) [5, 9].

Оксид MoO_3 представляет собой белые с зеленым оттенком плоские ромбические кристаллы ($a = 0.3963$ нм, $b = 1.3855$ нм, $c = 0.3696$ нм) слоистой структуры. В молекуле MoO_3 координационное число молибдена равно 6. Структура построена из координационных полиэдров, которые могут быть сочленены вершинами, ребрами или и тем, и другим. Она схожа со структурой кристаллического ReO_3 . Неравноценность связей молибден–кислород, соединенных вершинами и ребрами, приводит к сильно искаженной октаэдрической координации металла. Атомы молибдена находятся в центре октаэдра MoO_6 , каждый атом окружен шестью атомами кислорода, которые расположены в вершинах октаэдра. Оксид молибдена(VI) имеет несколько полиморфных модификаций (рис. 3): α - MoO_3 (наиболее термодинамически стабильная, пространственная группа $Pnma$),

β - MoO_3 (метастабильная модификация) и h - MoO_3 . В каждой из модификаций октаэдры MoO_6 связаны между собой по-разному: в α - MoO_3 и h - MoO_3 они связаны друг с другом как вершинами, так и ребрами, а в β - MoO_3 – только вершинами [5, 10–12].

Оксид MoO_3 является привлекательным примером перспективных анодных и катодных материалов для электрохимического конденсатора благодаря уникальной слоистой структуре [4]. Известно применение каталитического материала на основе MoO_3 в процессах окисления метанола, изомеризации и гидрирования олефинов, переработки нефти (крекинг, гидроочистка, реформинг) [13, 14]. В настоящее время получение материалов на его основе ограничивается методом химического осаждения, гидротермальным методом, золь–гель методом, газофазным методом [15–20]. Большинство из перечисленных методов требуют высоких температур и давлений.

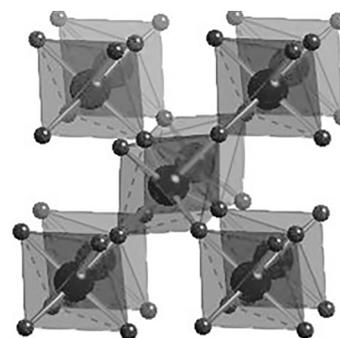


Рис. 2. Структура диоксида молибдена.

В вершинах октаэдров находятся атомы кислорода, в центре октаэдров – атомы молибдена [5].

Fig. 2. Structure of molybdenum dioxide.

Oxygen atoms are located at the vertices of octahedra, and molybdenum atoms are located in the center of octahedra [5].

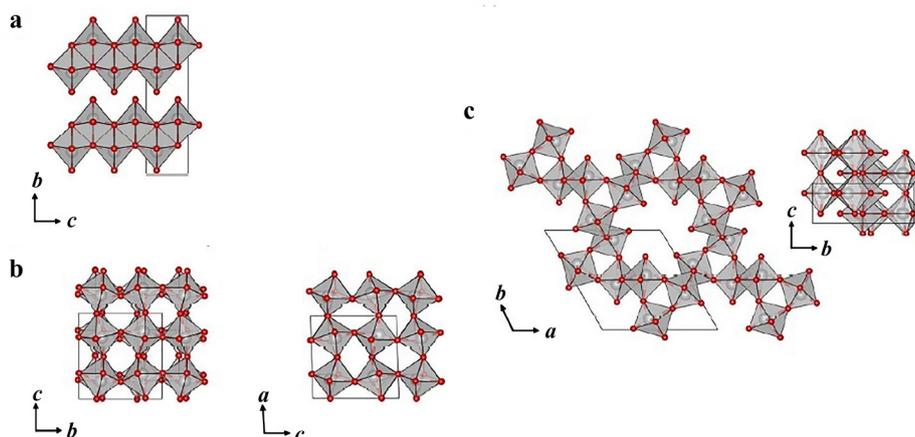


Рис. 3. Структуры полиморфных модификаций триоксида молибдена:

a) α - MoO_3 , b) β - MoO_3 , c) h - MoO_3 . Во всех структурах в виде тонкой черной линии показана элементарная ячейка, атомы кислорода обозначены черными сферами, внутри серых октаэдров MoO_6 расположены атомы молибдена [12].

Fig. 3. Structures of polymorph modifications of molybdenum trioxide:

a) α - MoO_3 , b) β - MoO_3 , c) h - MoO_3 . In all structures, a unit cell is shown as a thin black line, oxygen atoms are indicated by black spheres, molybdenum atoms are located inside the gray MoO_6 octahedra [12].

Целью работы является разработка новых методов синтеза оксида молибдена(VI), являющегося предшественником для синтеза функциональных материалов на его основе, а также исследование физико-химических свойств полученных фаз.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

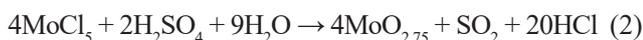
В качестве исходных веществ в работе использованы пентахлорид молибдена (квалификации «осч», Merck, Германия), молибдат аммония (квалификация «чда», Merck, Германия), серная кислота (квалификация «хч», ГОСТ 4204–77, ХИММЕД, Россия), азотная кислота (квалификация «осч», ГОСТ 11125–84, ХИММЕД, Россия) и аммиак водный (квалификация «осч 25-5», ГОСТ 24147–80, ХИММЕД, Россия).

Оксидные фазы молибдена получали тремя вариантами синтеза.

Первый синтез заключался во взаимодействии пентахлорида молибдена с раствором аммиака концентрацией 6.0–9.5 моль/л. При этом образовался осадок бурого цвета, что может свидетельствовать об образовании гидроксида молибдена(V) $\text{MoO}(\text{OH})_3$ [21]:



При проведении второго синтеза к пентахлориду молибдена приливали раствор концентрированной серной кислоты. При взаимодействии наблюдалось образование осадка ярко-синего цвета. Можно предполагать образование «молибденовой сини» (под этим названием объединяют фазы, в которых молибден проявляет степени окисления +5 и +6). Обычно «молибденовую синь» получают восстановлением соединений молибдена(VI) до молибдена(V) [22, 23]. В нашем случае мы, наоборот, окислили молибден(V) до молибдена(VI), используя сильный окислитель – серную кислоту:



Третий синтез заключался во взаимодействии молибдата аммония с кипящей азотной кислотой по реакции:



В результате образовался мелкодисперсный порошок белого цвета.

Дифференциально-термический анализ (ДТА-ДТГ) образцов проводили на воздухе на дериватографе Q-1500 D (F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey; MOM, Венгрия) с одновременной записью четырёх кривых: дифференциальной (ДТА), температурной (Т), дифференциально-термогравиметрической (ДТГ) и интегральной кривой изменения массы (ТГ) с использованием программно-аппаратного комплекса,

разработанного ООО ИП «Тетран», Россия, в среде LabVIEW 8.21 фирмы National Instruments, Остин, Техас, США. Температуру измеряли термопарой платина–платинородий (ПП-1) с погрешностью $\pm 5^\circ\text{C}$ в интервале температур 20–1000 °C при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, используя в качестве стандарта $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли на дифрактометре Bruker D8 Advance (излучение CuK_α , вращение образца, непрерывный ($1^\circ/\text{мин}$), пошаговый (шаг $2\theta = 0.02^\circ$, экспозиция $0.5 \text{ с}/\text{шаг}$) режимы в интервале углов $2\theta = 5^\circ\text{--}80^\circ$). При идентификации фаз использовали картотеку ICDD–JCPDS.

Расчёт рентгеновской плотности проводили по формуле:

$$\rho_{\text{рент}} = \frac{M \times Z \times 1.66}{V}, \quad (4)$$

где M – молекулярная масса, г/моль; Z – число формульных единиц; V – объём элементарной ячейки, Å^3 .

В случае ромбической модификации триоксида молибдена ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$):

$$V = a \times b \times c. \quad (5)$$

ИК спектры поглощения в области 3600–400 см^{-1} снимали на спектрометре Specord M80 с использованием методики прессования таблеток анализируемого вещества с KBr. Погрешность при регистрации частот не превышала 3–4 см^{-1} .

Гранулометрический анализ (определение функции распределения частиц по размерам) проводили с помощью лазерного анализатора частиц DelsaNano фирмы Beckman Coulter, США, позволяющего определять распределения частиц по размерам. Прибор может проводить измерение частиц, диспергированных в жидкости, в диапазоне измерения от 0.6 нм до 7 мкм дифракционным методом. В приборах серии LS используется лазерный свет с длиной волны 780 нм.

Термическую обработку образцов проводили в лабораторной печи ТК-12.1250.Н.1Ф с автоматическим регулятором температуры «Термоматик-Н». Погрешность автоматического регулирования при номинальной температуре составляла $\pm 1^\circ\text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термические превращения синтезированных фаз изучали в интервале температур от 20 до 1000 °C.

На рис. 4 представлена кривые ДТА образцов.

На кривых ДТА присутствуют эндотермические эффекты, связанные с процессом дегидратации. Помимо этого, у образца, полученного при взаимодействии хлорида молибдена(V) с концентрированным раствором серной кислоты, эндотермические эффекты могут быть связаны с улетучиванием побочных

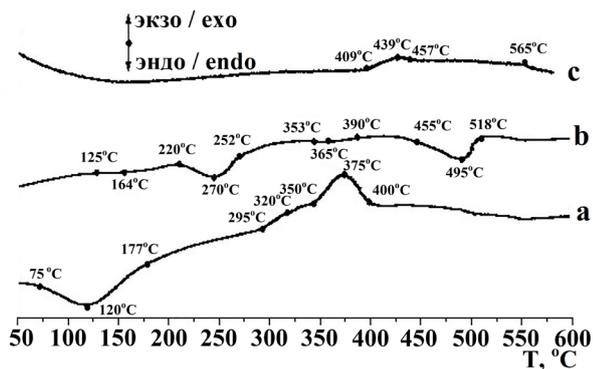


Рис. 4. Кривые ДТА синтезированных образцов:

- a) полученного при взаимодействии хлорида молибдена(V) с концентрированным раствором аммиака (порошок бурого цвета);
- b) полученного при взаимодействии хлорида молибдена(V) с концентрированным раствором серной кислоты (молибденовая синь);
- c) полученного при взаимодействии молибдата аммония и азотной кислоты.

Fig. 4. Differential thermal analysis curves of

- a) the sample obtained by the reaction of molybdenum(V) chloride with a concentrated ammonia solution (brown powder),
- b) the sample obtained by the reaction of molybdenum(V) chloride with a concentrated sulfuric acid solution (molybdenum blue),
- and c) the sample obtained by the reaction between ammonium molybdate and nitric acid.

продуктов реакции (SO_2 , HCl). Наличие экзотермического эффекта при $350\text{--}400^\circ\text{C}$ на рис. 4a отвечает процессу окисления Mo(V) до Mo(VI) , что подтверждается увеличением массы образца в процессе отжига. Экзотермический эффект в интервале температур $410\text{--}460^\circ\text{C}$ у образца, полученного при взаимодействии молибдата аммония и азотной кислоты (рис. 4c), может отвечать разложению побочного продукта реакции – оксонитрата молибдена $\text{MoO}_2(\text{NO}_3)_2$ до диоксида азота NO_2 и оксида молибдена MoO_3 . Данный процесс сопровождается убылью массы образца. Экзотермический эффект ($555\text{--}565^\circ\text{C}$) отвечает процессу кристаллизации аморфного триоксида молибдена.

Для всех образцов при температуре выше 600°C наблюдалось значительное уменьшение массы, связанное с испарением оксида молибдена(VI). Согласно литературным данным, он начинает испаряться ниже температуры плавления (в интервале $600\text{--}795^\circ\text{C}$). Заметное увеличение давления пара наступает при температуре плавления (795°C) [24].

На основании полученных результатов, для проведения ИК спектроскопии и рентгенофазового анализа было решено отжигать образцы при температуре 580°C (при данной температуре масса образцов

оставалась постоянной, процесс испарения еще не начинался).

В ИК-спектрах наблюдается много схожих полос поглощения, в частности, остаточная полоса поглощения в области $3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ с максимумом при $\sim 3465\text{ cm}^{-1}$ обусловлена валентными колебаниями гидроксо-групп и воды (рис. 5) [25]. Полоса поглощения $993\text{--}987\text{ cm}^{-1}$ отвечает колебанию $\text{Mo}=\text{O}$. Она характерна для кристаллического MoO_3 , в котором каждый атом молибдена окружен шестью атомами кислорода, образуя таким образом октаэдр MoO_6 [26]. Полосы поглощения в области $880\text{--}860\text{ cm}^{-1}$ отвечают симметричным колебаниям $\text{Mo}=\text{O}-\text{Mo}$, а полоса поглощения 820 cm^{-1} – ассиметричным колебаниям $\text{Mo}=\text{O}-\text{Mo}$ триоксида молибдена. Атом кислорода является мостиковым между двумя октаэдрами MoO_6 [27]. Полоса поглощения $623\text{--}583\text{ cm}^{-1}$ отвечает колебаниям Mo_3-O . В данном случае атом кислорода является общим уже для трех октаэдров MoO_6 [27, 28].

Далее образцы подвергали изотермическому отжигу при 580°C в течение 15 часов. Температура выбрана по результатам дифференциально-термического анализа – при 580°C образцы прекращали терять свою массу. Полученные фазы представляли собой порошки серо-зеленого цвета.

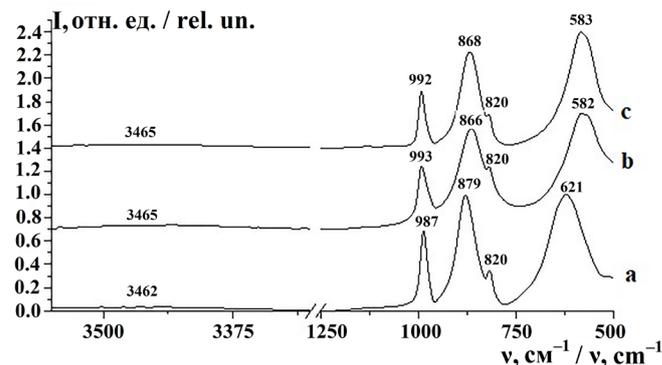


Рис. 5. ИК-спектры поглощения продукта термического разложения образца:

- a) полученного при взаимодействии хлорида молибдена(V) с концентрированным раствором аммиака (порошок бурого цвета);
- b) полученного при взаимодействии хлорида молибдена(V) с концентрированным раствором серной кислоты (молибденовая синь);
- c) полученного при взаимодействии молибдата аммония и азотной кислоты.

Fig. 5. IR spectra of the products of the thermal decomposition of

- a) the sample obtained by the reaction of molybdenum(V) chloride with a concentrated ammonia solution (brown powder),
- b) the sample obtained by the reaction of molybdenum(V) chloride with a concentrated sulfuric acid solution (molybdenum blue),
- and c) the sample obtained by the reaction between ammonium molybdate and nitric acid.

Для идентификации полученных фаз проведено рентгенофазовое исследование синтезированных образцов, а также продуктов их термоллиза (при 580 °С). Все синтезированные образцы представляли собой аморфные фазы.

Дифрактограммы продуктов термического разложения (T = 580 °С) представлены на рис. 6. Во всех случаях наблюдается образование ромбической модификации оксида молибдена MoO₃. Для нее проведены расчеты параметров элементарной ячейки и рентгеновской плотности (см. таблицу).

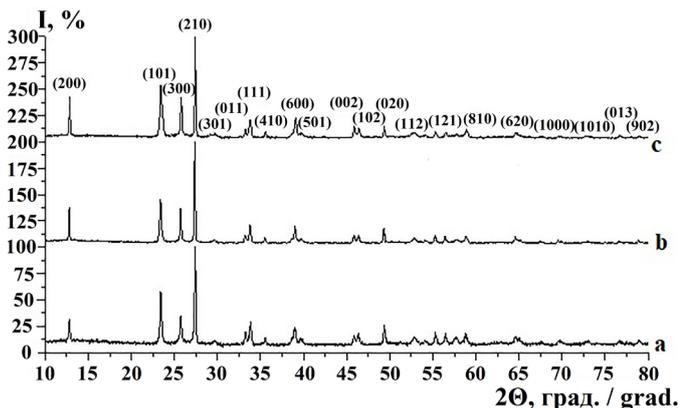


Рис. 6. Дифрактограмма продукта термического разложения при 580 °С в течение 15 часов образца:

- a) полученного при взаимодействии хлорида молибдена(V) с концентрированным раствором аммиака (порошок бурого цвета);
- b) полученного при взаимодействии хлорида молибдена(V) с концентрированным раствором серной кислоты (молибденовая синь);
- c) полученного при взаимодействии молибдата аммония и азотной кислоты.

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the products obtained after thermal decomposition at 580 °С for 15 hours of

- a) the sample obtained by the reaction of molybdenum(V) chloride with a concentrated ammonia solution (brown powder),
- b) the sample obtained by the reaction of molybdenum(V) chloride with a concentrated sulfuric acid solution (molybdenum blue),
- and c) the sample obtained by the reaction between ammonium molybdate and nitric acid.

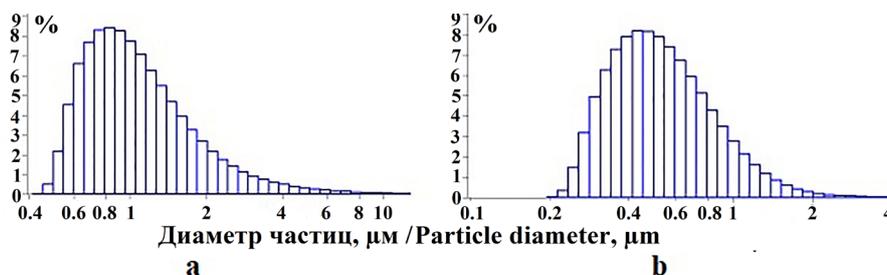


Рис. 7. Распределение частиц по размеру образца, полученного при взаимодействии пентахлорида молибдена с раствором аммиака (a), и продукта его термической обработки при T = 580 °С (b).

Fig. 7. Particle size distribution of (a) the sample obtained by the reaction of molybdenum pentachloride with an ammonia solution and (b) the product of its heat treatment at T = 580 °С.

Проведено исследование влияния термической обработки на размер частиц синтезированных образцов и продуктов их термоллиза (T = 580 °С). На рис. 7a представлено распределение частиц по размеру у образца, полученного при взаимодействии пентахлорида молибдена с раствором аммиака. Основной фракцией являются частицы размером 0.7–1.2 мкм (~90%). При термической обработке данного образца получили триоксид молибдена (рис. 7b) с частицами размером 0.3–0.6 мкм (~95%).

Установить размер частиц образца, полученного при взаимодействии пентахлорида молибдена с раствором серной кислоты, не удалось, так как он растворялся в воде.

На рис. 8 представлено распределение частиц по размеру у продукта термоллиза данного образца. Основной фракцией являются частицы размером 0.6–0.9 мкм (~95%).

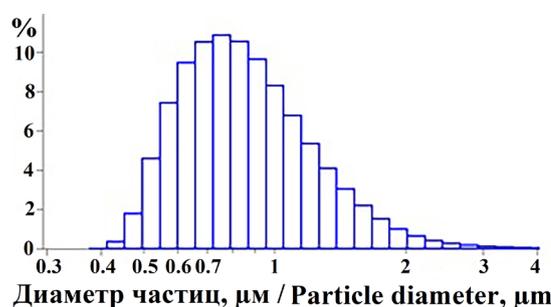


Рис. 8. Распределение частиц по размеру у продукта термоллиза образца, полученного при взаимодействии пентахлорида молибдена с раствором серной кислоты.

Fig. 8. Particle size distribution of the product of the thermolysis of the sample obtained by the reaction of molybdenum pentachloride with a sulfuric acid solution.

На рис. 9a представлено распределение частиц по размеру образца, полученного при взаимодействии молибдата аммония с раствором азотной кислоты. Основной фракцией являются частицы размером 3.0–5.0 мкм (~90%). При термической обработке образца получили триоксид молибдена с двумя фракциями частиц (рис. 9b) – частицы размером 0.7–1.0 мкм (~80%) и 3.0–6.0 мкм (~6%).

Данные рентгеновской дифракции образцов, полученных после отжига при 580 °С
XRD data of the samples obtained after annealing at 580 °С

Параметры решетки синтезированных образцов Lattice parameters of the synthesized samples	Данные ICDD–JCPDS для MoO ₃ (ромбическая сингония) ICDD–JCPDS data for MoO ₃ (orthorhombic)
Синтез 1 (пентахлорид молибдена и раствор аммиака) Synthesis 1 (molybdenum pentachloride and ammonia solution)	
$a = (1.382 \pm 0.001) \text{ нм}$ $b = (0.3696 \pm 0.0005) \text{ нм}$ $c = (0.3956 \pm 0.0005) \text{ нм}$ $V = 202.07 \times 10^{-3} \text{ нм}^3$ $\rho_{\text{рент.}} = 4.73 \text{ г/см}^3$	
$a = (1.382 \pm 0.001) \text{ нм}$ $b = (0.3696 \pm 0.0005) \text{ нм}$ $c = (0.3956 \pm 0.0005) \text{ нм}$ $V = 202.07 \times 10^{-3} \text{ нм}^3$ $\rho_{\text{X-ray}} = 4.73 \text{ г/см}^3$	
Синтез 2 (пентахлорид молибдена и серная кислота) Synthesis 2 (molybdenum pentachloride and sulfuric acid)	
$a = (1.383 \pm 0.001) \text{ нм}$ $b = (0.3699 \pm 0.0005) \text{ нм}$ $c = (0.3960 \pm 0.0005) \text{ нм}$ $V = 202.70 \times 10^{-3} \text{ нм}^3$ $\rho_{\text{рент.}} = 4.54 \text{ г/см}^3$	$a = 1.3825 \text{ нм}$ $b = 0.3694 \text{ нм}$ $c = 0.3954 \text{ нм}$ $V = 201.93 \times 10^{-3} \text{ нм}^3$ $\rho_{\text{рент.}} = 4.73 \text{ г/см}^3$
$a = (1.383 \pm 0.001) \text{ нм}$ $b = (0.3699 \pm 0.0005) \text{ нм}$ $c = (0.3960 \pm 0.0005) \text{ нм}$ $V = 202.70 \times 10^{-3} \text{ нм}^3$ $\rho_{\text{X-ray}} = 4.54 \text{ г/см}^3$	$a = 1.3825 \text{ нм}$ $b = 0.3694 \text{ нм}$ $c = 0.3954 \text{ нм}$ $V = 201.93 \times 10^{-3} \text{ нм}^3$ $\rho_{\text{X-ray}} = 4.73 \text{ г/см}^3$
Синтез 3 (молибдат аммония и азотная кислота) Synthesis 3 (ammonium molybdate and nitric acid)	
$a = (13.817 \pm 0.01) \text{ нм}$ $b = (3.694 \pm 0.001) \text{ нм}$ $c = (3.959 \pm 0.005) \text{ нм}$ $V = 202.07 \times 10^{-3} \text{ нм}^3$ $\rho_{\text{рент.}} = 4.73 \text{ г/см}^3$	
$a = (13.817 \pm 0.01) \text{ нм}$ $b = (3.694 \pm 0.001) \text{ нм}$ $c = (3.959 \pm 0.005) \text{ нм}$ $V = 202.07 \times 10^{-3} \text{ нм}^3$ $\rho_{\text{X-ray}} = 4.73 \text{ г/см}^3$	

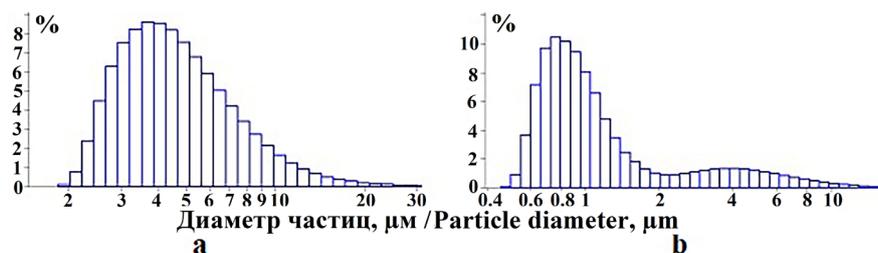


Рис. 9. Распределение частиц по размеру у образца, полученного при взаимодействии молибдата аммония с азотной кислотой (а), и продукта его термической обработки при T = 580 °С (б).

Fig. 9. Particle size distribution of (a) the sample obtained by the reaction of ammonium molybdate with nitric acid and (b) the product of its heat treatment at T = 580 °C.

Как видно из распределений, частицы наименьшего размера образовались у продукта термолитиза образца, полученного при взаимодействии пентахлорида молибдена с раствором аммиака.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Синтезированы оксидные фазы в системе молибден–кислород тремя способами. Первый способ

заключается в гетерофазном взаимодействии пентахлорида молибдена с концентрированным раствором аммиака, второй – во взаимодействии пентахлорида молибдена с концентрированным раствором серной кислоты, третий – во взаимодействии азотной кислоты с молибдатом аммония.

2. С использованием комплекса методов (РФА, ДТА-ДТГ, ИК-спектроскопии, гранулометрии)

исследованы физико-химические свойства синтезированных образцов и продуктов их термоллиза.

3. Дифференциально-термический и рентгенофазовый анализы показали, что во всех случаях образцы представляют собой аморфные фазы. Термическая обработка ($T = 580\text{ }^{\circ}\text{C}$) приводит к образованию триоксида молибдена ромбической модификации. Для всех продуктов термоллиза рассчитаны параметры решетки и рентгеновская плотность.

4. Результаты гранулометрического анализа показали, что в зависимости от способа получения триоксида молибдена образуются частицы разного диаметра. Наименьший размер частиц (0.3–0.6 мкм)

обнаружен у триоксида молибдена – продукта термоллиза образца, полученного при взаимодействии пентахлорида молибдена с концентрированным раствором аммиака.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-00671).

Acknowledgments

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, project No. 18-03-00671.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Miao F., Wu W., Li Q., Miao R., Tao B. Fabrication and Application of Molybdenum Trioxide Nanostructure Materials for Electrochemical Capacitors. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2017;12:12060-12073. <https://doi.org/10.20964/2017.12.200>
2. Ban D., Xu N., Deng S., Chen J., She J. Low-temperature Synthesis of Large-area Films of Molybdenum Trioxide Microbelts in Air and the Dependence of Their Field Emission Performance on Growth Conditions. *J. Mater. Sci. Technol.* 2010;26(7):584-588. [https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(10\)60089-8](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(10)60089-8)
3. Li G., Jiang L., Pang S., Peng H. Zhang Z. Molybdenum Trioxide Nanostructures: The Evolution from Helical Nanosheets to Crosslike Nanoflowers to Nanobelts. *J. Phys. Chem. B.* 2006;110(48):24472-24475. <https://doi.org/10.1021/jp064855v>
4. Hu X., Zhang W., Liu X., Meia Y., Huang Y. Nanostructured Mo-based electrode materials for electrochemical energy storage. *Chem. Soc. Rev.* 2015;44(8):2376-2404. <https://doi.org/10.1039/C4CS00350K>
5. Predel F. Phase diagram of Mo–O (molybdenum–oxygen) system. In: Predel F. (eds.) Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys. Physical Chemistry. Berlin, Heidelberg: Springer; 2016. V. 12D.
6. Карелин В.А. Химия и технология молибдена и вольфрама. Томск: изд-во Томского политехнического университета; 2017. 58 с.
7. Henrich V.E., Cox P.A. The surface science of metal oxides. Cambridge: Cambridge University Press; 1996. 480 p.
8. Kihlborg L. Studies on molybdenum oxides. *Acta Chem. Scand.* 1959;13:954-962. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.13-0954>
9. Brandt B.G., Skapski A.C. A refinement of the crystal structure of molybdenum dioxide. *Acta Chem. Scand.* 1967;21:661-672. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.21-0661>
10. Tsuda N., Nasu K., Fujimori A., Siratori K. Electronic conduction in oxides. New York: Springer-Verlag; 1991. 323 p.
11. Kihlbord L. Least squares refinement of the crystal structure of molybdenum. *Arkiv för Kemi.* 1963;21:357-364.
12. Yun J., Jang W., Lee T., Lee Y., Soon A. Aligning the band structures of polymorphic molybdenum oxides and organic emitters in light-emitting diodes. *Phys. Rev. Applied.* 2017;7:024025-1-024025-8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.7.024025>

REFERENCES

1. Miao F., Wu W., Li Q., Miao R., Tao B. Fabrication and Application of Molybdenum Trioxide Nanostructure Materials for Electrochemical Capacitors. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2017;12:12060-12073. <https://doi.org/10.20964/2017.12.200>
2. Ban D., Xu N., Deng S., Chen J., She J. Low-temperature Synthesis of Large-area Films of Molybdenum Trioxide Microbelts in Air and the Dependence of Their Field Emission Performance on Growth Conditions. *J. Mater. Sci. Technol.* 2010;26(7):584-588. [https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(10\)60089-8](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(10)60089-8)
3. Li G., Jiang L., Pang S., Peng H. Zhang Z. Molybdenum Trioxide Nanostructures: The Evolution from Helical Nanosheets to Crosslike Nanoflowers to Nanobelts. *J. Phys. Chem. B.* 2006;110(48):24472-24475. <https://doi.org/10.1021/jp064855v>
4. Hu X., Zhang W., Liu X., Meia Y., Huang Y. Nanostructured Mo-based electrode materials for electrochemical energy storage. *Chem. Soc. Rev.* 2015;44(8):2376-2404. <https://doi.org/10.1039/C4CS00350K>
5. Predel F. Phase diagram of Mo–O (molybdenum–oxygen) system. In: Predel F. (eds.) Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys. Physical Chemistry. Berlin, Heidelberg: Springer; 2016. V. 12D.
6. Karelin V.A. *Himiya i tekhnologiya molibdena i vol'frama* (Chemistry and technology molybdenum and tungsten). Tomsk: Tomsk Polytechnic University; 2017. 58 p. (in Russ.)
7. Henrich V.E., Cox P.A. The surface science of metal oxides. Cambridge: Cambridge University Press; 1996. 480 p.
8. Kihlborg L. Studies on molybdenum oxides. *Acta Chem. Scand.* 1959;13:954-962. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.13-0954>
9. Brandt B.G., Skapski A.C. A refinement of the crystal structure of molybdenum dioxide. *Acta Chem. Scand.* 1967;21:661-672. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.21-0661>
10. Tsuda N., Nasu K., Fujimori A., Siratori K. Electronic conduction in oxides. New York: Springer-Verlag; 1991. 323 p.
11. Kihlbord L. Least squares refinement of the crystal structure of molybdenum. *Arkiv för Kemi.* 1963;21:357-364.
12. Yun J., Jang W., Lee T., Lee Y., Soon A. Aligning the band structures of polymorphic molybdenum oxides and organic emitters in light-emitting diodes. *Phys. Rev. Applied.* 2017;7:024025-1-024025-8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.7.024025>

13. Mendes F.M. Weibel D.E., Blum R.P., Middeke J. Preparation and characterization of well-ordered MoO_x films on Cu₃Au(100)-oxygen substrate (CAOS). *Catal. Today*. 2008;133(1):187-191. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.11.046>
14. Tomina N.N., Pimerzin A.A., Moiseev I.K. Sulfide catalysts for hydropurification of oil fractions. *Russ. J. Gen. Chem.* 2009;79(6):1274-1288. <https://doi.org/10.1134/S1070363209060449>
15. Méndez-Vivar J. Synthesis of molybdenum oxides by the sol-gel method. *Inorg. Chim. Acta.* 1991;179(1):77-82. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)85376-1](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)85376-1)
16. Ganguly A., George R. Synthesis, characterization and gas sensitivity of MoO₃ nanoparticles. *Bull. Mater. Sci.* 2007;30(2):183-185. <https://doi.org/10.1007/s12034-007-0033-6>
17. Pergament A.L., Malinenko V.P., Aleshina L.A., Kazakova E.L., Kuldin N.A. Electrical switching in thin film structures based on molybdenum oxides. *J. Exp. Phys.* 2014;2014:6 p. <https://doi.org/10.1155/2014/951297>
18. Chiang T.H., Yeh H.C. The synthesis of α-MoO₃ by ethylene glycol. *Materials*. 2013;6(10):4609-4625. <https://doi.org/10.3390/ma6104609>
19. Parviz D., Kazemeini M., Rashidi A.M., Jozani J. Synthesis and characterization of MoO₃ nanostructures by solution combustion method employing morphology and size control. *J. Nanopart. Res.* 2010;12(4):1509-1521. <https://doi.org/10.1007/s11051-009-9727-6>
20. Siciliano T., Tepore A., Filippo E., Micocci G., Tepore M. Characteristics of molybdenum trioxide nanobelts prepared by thermal evaporation technique. *Mater. Chem. Phys.* 2009;114(2-3):687-691. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.10.018>
21. Gupta C.K. Extractive metallurgy of molybdenum. Boca Raton: CRC Press; 1992. 404 p.
22. Nakamura I., Miras H.N., Fujiwara A., Fujibayashi M., etc. Investigating the formation of «molybdenum blues» with gel electrophoresis and mass spectrometry. *J. Am. Chem. Soc.* 2015;137(20):6524-6530. <https://doi.org/10.1021/ja512758j>
23. Koyun O., Gorduk S., Arvas M.B., Sahin Y. Direct, one-step synthesis of molybdenum blue using an electrochemical method, and characterization studies. *Synth. Met.* 2017;233:111-118. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2017.09.009>
24. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. М.: Наука; 1997. 543 с.
25. Юхневич Ю.Г. Успехи в применении ИК-спектроскопии для характеристики ОН-связей. *Успехи химии*. 1963;32(11):1397-1423.
26. Li C., Xin Q., Wang K.-L., Guo X. FT-IR Emission spectroscopy studies of molybdenum oxide and supported molybdena on alumina, silica, zirconia, and titania. *Appl. Spectrosc.* 1991;45(5):874-882. <https://doi.org/10.1366/0003702914336651>
27. Chen D., Liu M., Yin L., Li T. et al. Single-crystalline MoO₃ nanoplates: topochemical synthesis and enhanced ethanol-sensing performance. *J. Mater. Chem.* 2011;21(25):9332-9342. <https://doi.org/10.1039/C1JM11447F>
28. Павлова С.С., Котванова М.К. ИК-спектры и электромеханические свойства оксидных бронз переходных металлов. *Вестник Югорского государственного университета*. 2008;10(3):61-63.
13. Mendes F.M. Weibel D.E., Blum R.P., Middeke J. Preparation and characterization of well-ordered MoO_x films on Cu₃Au(100)-oxygen substrate (CAOS). *Catal. Today*. 2008;133(1):187-191. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.11.046>
14. Tomina N.N., Pimerzin A.A., Moiseev I.K. Sulfide catalysts for hydropurification of oil fractions. *Russ. J. Gen. Chem.* 2009;79(6):1274-1288. <https://doi.org/10.1134/S1070363209060449>
15. Méndez-Vivar J. Synthesis of molybdenum oxides by the sol-gel method. *Inorg. Chim. Acta.* 1991;179(1):77-82. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)85376-1](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)85376-1)
16. Ganguly A., George R. Synthesis, characterization and gas sensitivity of MoO₃ nanoparticles. *Bull. Mater. Sci.* 2007;30(2):183-185. <https://doi.org/10.1007/s12034-007-0033-6>
17. Pergament A.L., Malinenko V.P., Aleshina L.A., Kazakova E.L., Kuldin N.A. Electrical switching in thin film structures based on molybdenum oxides. *J. Exp. Phys.* 2014;2014:6 p. <https://doi.org/10.1155/2014/951297>
18. Chiang T.H., Yeh H.C. The synthesis of α-MoO₃ by ethylene glycol. *Materials*. 2013;6(10):4609-4625. <https://doi.org/10.3390/ma6104609>
19. Parviz D., Kazemeini M., Rashidi A.M., Jozani J. Synthesis and characterization of MoO₃ nanostructures by solution combustion method employing morphology and size control. *J. Nanopart. Res.* 2010;12(4):1509-1521. <https://doi.org/10.1007/s11051-009-9727-6>
20. Siciliano T., Tepore A., Filippo E., Micocci G., Tepore M. Characteristics of molybdenum trioxide nanobelts prepared by thermal evaporation technique. *Mater. Chem. Phys.* 2009;114(2-3):687-691. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.10.018>
21. Gupta C.K. Extractive metallurgy of molybdenum. Boca Raton: CRC Press; 1992. 404 p.
22. Nakamura I., Miras H.N., Fujiwara A., Fujibayashi M., etc. Investigating the formation of “molybdenum blues” with gel electrophoresis and mass spectrometry. *J. Am. Chem. Soc.* 2015;137(20):6524-6530. <https://doi.org/10.1021/ja512758j>
23. Koyun O., Gorduk S., Arvas M.B., Sahin Y. Direct, one-step synthesis of molybdenum blue using an electrochemical method, and characterization studies. *Synth. Met.* 2017;233:111-118. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2017.09.009>
24. Kazenas E.K., Tsvetkov Yu.V. *Isparenie oksidov* (Evaporation of oxides). Moscow: Nauka; 1997. 543 p. (in Russ.).
25. Yuhnevich Yu.G. Advances in the use of IR-spectroscopy to characterize OH bonds. *Uspekhi Khimii = Russ. Chem. Rev.* 1963;32(11):1397-1423 (in Russ.).
26. Li C., Xin Q., Wang K.-L., Guo X. FT-IR Emission spectroscopy studies of molybdenum oxide and supported molybdena on alumina, silica, zirconia, and titania. *Appl. Spectrosc.* 1991;45(5):874-882. <https://doi.org/10.1366/0003702914336651>
27. Chen D., Liu M., Yin L., Li T. et al. Single-crystalline MoO₃ nanoplates: topochemical synthesis and enhanced ethanol-sensing performance. *J. Mater. Chem.* 2011;21(25):9332-9342. <https://doi.org/10.1039/C1JM11447F>
28. Pavlova S.S., Kotvanova M.K. IR-spectra and electromechanical properties of transition metal oxide bronzes. *Vestnik Yugorskogo gosudarstvennogo universiteta = Yugra State University Bulletin*. 2008;10(3):61-63 (in Russ.).

Об авторах:

Никишина Елена Евгеньевна, доцент кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: nikishina@mirea.ru. Scopus Author ID 6602839662, ResearcherID O-7115-2014, <https://orcid.org/0000-0003-3579-2194>

Лебедева Елена Николаевна, инженер кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: rare214@mail.ru. Scopus Author ID 7102162057, <https://orcid.org/0000-0003-1532-8845>

Дробот Дмитрий Васильевич, профессор кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: dvdrobot@mail.ru. Scopus Author ID 35580931100, <https://orcid.org/0000-0002-0379-2926>

About the authors:

Elena E. Nikishina, Assistant Professor, Department of Chemistry and Technology Rare and Dispersed Elements, Nanoscale and Composite Materials, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: nikishina@mirea.ru. Scopus Author ID 6602839662, ResearcherID O-7115-2014, <https://orcid.org/0000-0003-3579-2194>

Elena N. Lebedeva, Engineer, Department of Chemistry and Technology Rare and Dispersed Elements, Nanoscale and Composite Materials, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: rare214@mail.ru. Scopus Author ID 7102162057, <https://orcid.org/0000-0003-1532-8845>

Dmitry V. Drobot, Professor, Department of Chemistry and Technology Rare and Dispersed Elements, Nanoscale and Composite Materials, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: dvdrobot@mail.ru. Scopus Author ID 35580931100, <https://orcid.org/0000-0002-0379-2926>

*Поступила: 11.07.2019; Получена после доработки: 10.02.2020; Принята к опубликованию: 11.04.2020.
Submitted: July 11, 2019; Reviewed: February 10, 2020; Accepted: April 11, 2020.*

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-2-77-85>



УДК 577.11

Разработка и валидация метода определения специфической активности рекомбинантного моноклонального антитела экулизумаб

**Д.И. Зыбин^{1,*}, А.С. Серегин², А.Д. Аскретков¹, Н.В. Орлова², Ю.А. Серегин²,
А.И. Простякова³, Д.В. Капустин³**

¹ООО «ФАРМАПАРК», Москва, 117246 Россия

²НИЦ «Курчатовский институт – ГосНИИгенетика», Москва, 117545 Россия

³Институт биоорганической химии им. Академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова,
Российская академия наук, Москва, 117997 Россия

*Автор для переписки, e-mail: zybin@pharmapark.ru

Цели. При подтверждении биоподобности препаратов необходимо создание надежных и точных аналитических методов сравнительных исследований для доказательства схожести препаратов по результатам физико-химических, биологических (*in vitro*), доклинических и клинических испытаний. Основной задачей настоящей работы является разработка и валидация метода определения специфической активности рекомбинантного моноклонального антитела экулизумаб.

Методы. В работе использован метод непрямого иммуноферментного анализа.

Результаты. Впервые разработан метод определения специфической активности гуманизированного рекомбинантного моноклонального антитела экулизумаб и проведена его валидация. С использованием разработанного метода проведена сравнительная оценка специфической активности оригинального препарата Солирис® (Alexion Pharmaceuticals Inc., USA) и его биоаналога PRK-001 (ООО «Фармапарк», Россия).

Выводы. Доказана биоаналогичность препаратов Солирис® и PRK-001 в отношении их специфической активности.

Ключевые слова: валидация, воспроизведенный лекарственный препарат, пароксизмальная ночная гемоглобинурия, специфическая активность *in vitro*, иммуноферментный анализ, система комплемент.

Для цитирования: Зыбин Д.И., Серегин А.С., Аскретков А.Д., Орлова Н.В., Серегин Ю.А., Простякова А.И., Капустин Д.В. Разработка и валидация метода определения специфической активности рекомбинантного моноклонального антитела экулизумаб. *Тонкие химические технологии*. 2020;15(2):77-85. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-2-77-85>

Development and validation of a method for the determination of the specific activity of recombinant monoclonal antibody eculizumab

Dmitry I. Zybin^{1,®}, Aleksandr S. Seregin², Aleksandr D. Askretkov¹, Natalya V. Orlova², Yuri A. Seregin², Anna I. Prostyakova³, Dmitry V. Kapustin³

¹PHARMAPARK, Moscow, 117246 Russia

²Scientific Center "Kurchatov Institute," Research Institute for Genetics and Selection of Industrial Microorganisms, Moscow, 117545 Russia

³M.M. Shemyakin and Yu.A. Ovchinnikov Institute of Bioorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 117997 Russia

®Corresponding author, e-mail: zybin@pharmapark.ru

Objectives. Developing reliable and accurate analytical methods is necessary for comparative pharmaceutical analysis using physicochemical, biological (in vitro), preclinical, and clinical trials. The main objective of this study was to develop and validate an in vitro method for determining the specific activity of the recombinant monoclonal antibody eculizumab.

Methods. The method of indirect enzyme immunoassay was used in the study.

Results. A method for determining the specific activity of the humanized recombinant monoclonal antibody eculizumab was described and validated for the first time. A comparative evaluation of the specific activity of Soliris® (Alexion Pharmaceuticals Inc., USA), and its biosimilar PRK-001 (Pharmapark, Russia) was performed using the developed method.

Conclusions. The similarity of PRK-001 and the original Soliris® in relation to their specific activity, that is, binding to the human complement system C5 protein, was proved.

Keywords: validation; paroxysmal nocturnal hemoglobinuria; reproduced drug; specific in vitro activity; enzyme-linked immunosorbent assay; complement system.

For citation: Zybin D.I., Seregin A.S., Askretkov A.D., Orlova N.V., Seregin Yu.S., Prostyakova A.I., Kapustin D.V. Development and validation of a method for determination of the specific activity of recombinant monoclonal antibody eculizumab. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2020;15(2):77-85. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-2-77-85>

ВВЕДЕНИЕ

Пароксизмальная ночная гемоглобинурия (ПНГ) – чрезвычайно редкое заболевание (в среднем 3 случая на 1 миллион [1]), часто сопровождающееся серьезными осложнениями, такими как гемолитическая анемия, тромбоз в атипичных участках, костномозговая недостаточность, почечная недостаточность. Этиологию ПНГ связывают с соматической мутацией в гене PIG-A, приводящей к блокированию биосинтеза гликозилфосфатидилинозитола, гликолипида, называемого ГФИ-якорь, необходимого для удерживания ряда белков на клеточной мембране, в частности CD55 и CD59, которые являются ингибиторами мембран-атакующего комплекса (МАК) системы комплемента. Дефицит CD55 и CD59 на поверхности клеточной мембраны приводит к нарушению подавления образования МАК, что является главной причиной гемолиза эритроцитов при ПНГ [2, 3]. Это определяется при помощи проточной цитометрии [4, 5].

На данный момент для терапии ПНГ используется единственно доступный коммерческий препарат – Солирис® (Alexion Pharmaceuticals Inc., США). Действующим веществом в указанном препарате является рекомбинантное каппа-моноклональное антитело смешанного IgG2/4 типа – экулизумаб, состоящее из человеческой константной цепи и определяющее комплементарность мышинных участков, привитых на человеческие каркасные области в варибельной и тяжелой цепи, с суммарной молекулярной массой молекулы в 148 kDa¹. Механизм действия Экулизумаба заключается в связывании с белком C5 системы комплемента с последующим его литическим разрушением в лизосомах, что блокирует образование мембраноатакующего комплекса и последующий лизис клеток [6–8].

Ввиду высокой стоимости терапии (600 000 долларов США в год для одного пациента) [9] и

¹ DRUGBANK. Eculizumab. URL: <https://www.drugbank.ca/drugs/DB01257> [Дата обращения 22.10.2019].

необходимости в ее пожизненном проведении, увеличивается число фармацевтических компаний, активно занимающихся разработкой биоаналога препарата Солирис® (*Generium Pharmaceutical*, Россия; *Samsung Bioepis*, Южная Корея; *Amgen*, США), в связи с чем становится очевидна потребность в разработке надежных методов контроля качества получаемого продукта. Одним из наиболее важных показателей качества, несомненно, является его активность, т.е. связывание с белком С5 [10–12].

В настоящее время в литературе не описан метод, позволяющий оценивать специфическую активность моноклонального антитела экулизумаб с достаточным уровнем точности и воспроизводимости результатов на всех этапах производства. Стоит отметить, что на рынке представлен коммерческий набор Soliris/Eculizumab ELISA Kit (*Arsh Biotech Pvt. Ltd.*, Индия), с помощью которого (по заявлению авторов) возможно оценивать активность препарата в биологических жидкостях. Однако, в организме человека основная часть молекул экулизумаба связана с антигеном, оценить его содержание и активность с требуемым уровнем точности без применения дополнительных этапов пробоподготовки, не описанных производителями указанного набора, невозможно. Кроме того, не ясно, эффективно ли применение набора на различных этапах производства препарата, в частности, после проведения стадий выделения, очистки и фильтрации, которые могут существенно влиять на свойство конечного продукта.

В настоящей работе представлен новый метод определения специфической активности экулизумаба, который пригоден как для проведения контроля качества препарата на различных этапах разработки, так и для осуществления выходного контроля готового продукта. Проведена его валидация. Предложенный нами метод использован для сравнительной оценки специфической активности трех серий препаратов Солирис® (*Alexion Pharmaceuticals Inc.*, США) и PRK-001 (*ООО «Фармапарк»*, Россия).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Разработанная в данном исследовании методика количественной оценки специфической активности экулизумаба методом иммуноферментного анализа (ИФА) предусматривает использование стандартного образца экулизумаба с подтвержденным производителем значением специфической активности. В качестве образца сравнения в работе использовали препарат Солирис® (*Alexion Pharmaceuticals Inc.*, США).

Приготовление стандартных растворов

Приготовление фосфатно-солевого буферного раствора («Буферный раствор А»)

Одну таблетку сухого готового буфера (*Sigma Aldrich*, США) растворяли в 100 мл деионизован-

ной воды, рН полученного раствора доводили, при необходимости, до 7.4 с использованием рН-метра (*Mettler Toledo*, США). Полученный раствор хранили в плотно закрытой емкости, при температуре +4 °С.

Приготовление фосфатно-солевого буферного раствора с 0.01% Tween 20 («Буферный раствор Б»)

Одну таблетку сухого готового буфера, содержащего 0.01% Tween 20 (*Sigma Aldrich*, США) растворяли в 500 мл деионизованной воды при постоянном перемешивании при температуре 25 °С. рН полученного раствора доводили, при необходимости, до 7.4. Полученный раствор хранили в плотно закрытой емкости, при температуре +4 °С.

Приготовление холостого раствора

1 г бычьего сывороточного альбумина (*Sigma Aldrich*, США) растворяли в 100 мл буферного раствора А. Далее раствор хранили в плотно закрытой таре при температуре +4 °С.

Иммобилизация белка С5 на ИФА планшете

Раствор белка С5 (*Complement Technology*, США) разбавляли до концентрации 1.5 мкг/мл белка С5 при помощи буферного раствора А. По 100 мкл полученного раствора вносили в лунки планшета и инкубировали в течение 48 ч при температуре +4 °С.

Приготовление градуировочных растворов

Препарат Солирис® со специфической активностью 9138000 МЕ на 300 мг разводили холостым раствором, согласно Табл. 1.

Приготовление раствора вторичных антител

Рабочий раствор вторичных антител, конъюгированных с пероксидазой хрена разводили холостым раствором согласно рекомендации производителя (*Genway Biotech Inc.*, США).

Определение специфической активности экулизумаба

Исследуемый раствор экулизумаба, разведенный в холостом растворе, и градуировочные растворы S1–S6 вносили в лунки планшета с предварительно иммобилизованным белком С5 в количестве 100 мкл на лунку в трех повторах каждый. Планшет инкубировали в течение 2 ч при 4 °С. Далее лунки планшета промывали буферным раствором Б по 200 мкл в трех повторах для удаления матрикса образца. В лунки планшета вносили по 100 мкл раствора вторичных антител и инкубировали в течение 2 ч при 37 °С. После инкубации лунки промывали буферным раствором Б по 200 мкл в трех повторах для удаления не связавшихся антител. После удаления буферного раствора Б в лунки планшета вносили по 100 мкл готового раствора 3,3',5,5'-тетраметилбензидина, содержащего перекись водорода (*Sigma Aldrich*, USA). Планшет инкубировали в течение 10 мин 25 °С, и останавливали реакцию 0.5 М раствором серной кислоты (*ХИММЕД*, Россия). Измерение оптической

плотности при 450 нм и 650 нм (референс) проводили на планшетном спектрофотометре Tecan Infinite 200 Pro (Tecan, Швейцария). Осуществляли построение сигмоидальной кривой по градуировочным растворам экулизумаба в координатах оптическая плотность – активность. По уравнению, описывающему кривую проводили расчет активности экулизумаба в испытуемом образце.

Обработку результатов проводили при помощи программного обеспечения Origin 9.1 (OriginLab Corp., США).

Валидация метода

Валидацию разработанного метода проводили в соответствии с требованиями Государственной Фармакопеи Российской Федерации XIV по следующим параметрам: специфичность; линейность; повторяемость; промежуточная прецизионность; правильность; аналитическая область и устойчивость.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе в лунках планшета получали комплекс «иммобилизованный белок C5 – экулизумаб». На втором этапе осуществлялось связывание вторичных антител, специфичных к Fc фрагменту IgG 4 типа и конъюгированных с пероксидазой хрена. На третьем этапе добавляли хромогенный реагент,

останавливали реакцию, определяли оптическую плотность. Схематическое изображение метода приведено на рис. 1.

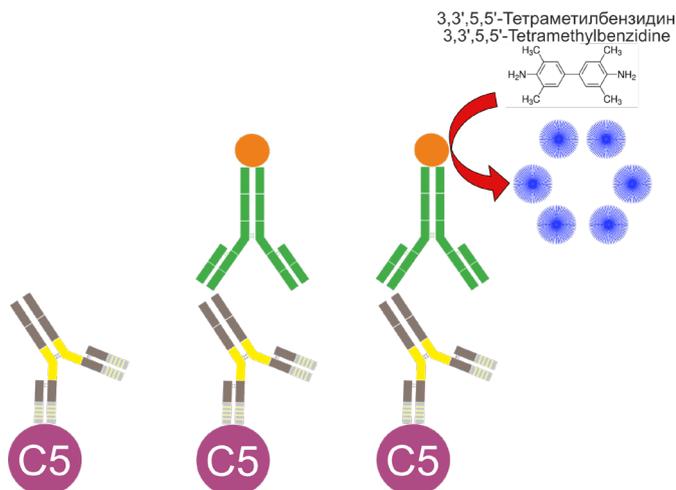


Рис 1. Схематическое изображение определения специфической активности экулизумаба.

Описание стадий метода приведено в тексте.
Fig 1. Schematic for determining the specific activity of eculizumab. The stages of the method are described in the text below.

Таблица 1. Разведение стандартного образца для приготовления градуировочных растворов
Table 1. Dilution of a standard sample for the preparation of calibration solutions

Наименование раствора Sample name	Объем образца, мкл Sample volume, µl	Объем холостого раствора, мкл Volume of blank solution, µl	Специфическая активность, МЕ/мл Specific activity, IU/ml
Образец ITD 1* Sample ITD 1*	10 мкл препарата Солирис® 10 µl of Soliris®	294.6	300 000
Образец ITD 2 Sample ITD 2	100 ITD1	900	30 000
Образец ITD 3 Sample ITD 3	100 ITD2	900	3000
Образец ITD 4 Sample ITD 4	100 ITD3	900	300
Образец S1 Sample S1	500 ITD4	500	150
Образец S2 Sample S2	500 S1	250	100
Образец S3 Sample S3	400 S2	400	50
Образец S4 Sample S4	400 S3	400	25
Образец S5 Sample S5	400 S4	400	12.5
Образец S6 Sample S6	400 S5	140	9.3

*Образцы с условным обозначением «ITD» используются в качестве промежуточных разведений.

*Samples labeled “ITD” are used as intermediate dilutions.

Оценка специфичности

Специфичность метода определяется способностью оценивать содержание исследуемого компонента на фоне сопутствующих веществ в растворе белка [13]. Для подтверждения специфичности метода исследовали влияние буферных растворов препаратов PRK-001 (далее образец SP1) и Солирис® (далее образец SP2), приготовленных в соответствии с инструкцией производителя. Параллельно оценивали влияние компонентов буферных растворов, используемых на каждом этапе очистки препарата (при использовании образца SP3 – буферного раствора после очистки с использованием аффинного сорбента, при использовании образца SP4 – буферного раствора после очистки с использованием ионообменного сорбента). Значение оптической плотности исследуемых растворов должно находиться в диапазоне ±10% от оптической плотности холостого раствора. Результаты исследования приведены в табл. 2.

Полученные результаты позволяют судить об отсутствии влияния вспомогательных компонентов веществ препарата на результаты анализа. Таким образом, специфичность метода установлена.

Оценка линейности метода

Настоящая методика не демонстрирует линейную зависимость при построении кривой в координатах «специфическая активность/оптическая плотность» в выбранном диапазоне (от 9.3 МЕ/мл до 150 МЕ/мл), поэтому для описания полученной зависимости использовали сигмоидальную кривую, описываемую уравнением [14, 15]:

$$y = A_1 + \frac{A_2 - A_1}{1 + 10^{(LOGx_0 - x) \times p}}$$

где A_1 , A_2 – асимптоты, полученные при описании зависимости; x – значение активности, МЕ/мл; p – коэффициент Хилла; x_0 – координата точки перегиба.

При построении градуировочной кривой использовались 6 стандартных растворов со следующими значениями специфической активности: 150, 100, 50, 25, 12.5, 9.3 МЕ/мл. Полученная кривая представлена на рис. 2. Коэффициент корреляции составил 0.9987, что не менее минимально-допустимого значения 0.99. Таким образом, линейность метода установлена.

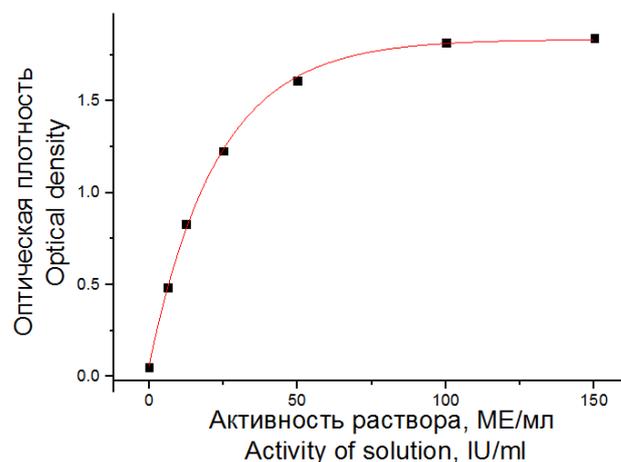


Рис 2. Полученная градуировочная кривая при оценке линейности метода.

Fig. 2. The calibration curve obtained when evaluating the linearity of the method.

Оценка повторяемости метода

Повторяемость метода оценивали, анализируя стандартные образцы со значениями специфической активности: 150, 25, 12.5 МЕ/мл в шести повторах каждый. Относительное стандартное отклонение (relative standard deviation – RSD) для каждого концентрационного уровня не должно превышать 3%. Результаты оценки повторяемости метода представлены в табл. 3. Значение относительного стандартного отклонения для всех концентрационных уровней не превышает 3%, что говорит о повторяемости метода.

Таблица 2. Результаты исследования специфичности метода
Table 2. Determination of method specificity

Наименование Sample name	Оптическая плотность* Optical density*	Оптическая плотность* холостого раствора Optical density* of blank solution
Образец SP1 Sample SP1	0.0154 ± 0.0004	0.0151 ± 0.0004
Образец SP2 Sample SP2	0.0153 ± 0.0004	
Образец SP3 Sample SP3	0.0151 ± 0.0003	
Образец SP4 Sample SP4	0.0155 ± 0.0004	

*Данные в таблице приведены в формате среднее значение ± стандартное отклонение (n = 3).

*The data in the table are given in the following format: average value ± standard deviation (n = 3).

Промежуточная прецизионность и правильность

Промежуточная прецизионность и правильность оценивалась путем проведения 6 аналитических сессий в течение 6 дней двумя операторами. В каждой аналитической сессии строилась градуировочная кривая и исследовались 5 испытуемых растворов со следующими значениями специфической активности: 150, 75, 37.5, 18.7, 9.3 МЕ/мл. Для установления правильности метода значение степени извлечения (*R*) не должно выходить за диапазоны 85–115%. Промежуточная прецизионность метода считается установленной, если RSD по результатам 6 сессий для каждого концентрационного уровня не превышает 15%. Результаты оценки промежуточной прецизионности и правильности представлены в табл. 4.

Полученные результаты удовлетворяют требованиям, таким образом, промежуточная прецизионность и правильность метода установлены.

Оценка аналитической области

Аналитическую область метода оценивали исходя из результатов, полученных при определении линейности, повторяемости и правильности метода в диапазоне активности 9.3–150 МЕ/мл. Так как методика удовлетворяет всем валидационным требованиям, можно считать, что аналитическая область метода находится в диапазоне 9.3–150 МЕ/мл.

Оценка устойчивости

Наиболее критическим параметром метода, который может оказать влияние на результат, является

срок хранения планшета с иммобилизованным белком С5. Для оценки устойчивости метода планшеты с иммобилизованным белком С5 инкубировали при 4 °С в течение 7 и 14 суток, после чего проводили анализ испытуемого образца с параллельным проведением анализа в планшете (время хранения 0 суток). Результаты определения активности в планшетах, подвергнутых хранению, сравнивали с результатами, полученными в планшете без длительного хранения.

Отклонение результатов активности испытуемого образца, полученных в планшетах, подвергнутых хранению, как в течение 7, так и в течение 14 суток, не превышали установленного предела ($\pm 5\%$) от истинного значения, что говорит об устойчивости метода по параметру срок хранения планшета с иммобилизованным белком С5.

Сравнительное исследование специфической активности препаратов PRK-001 и Солирис®

Препарат производства компании ООО «Фармапарк» – PRK-001 является воспроизведенным биологическим лекарственным средством. Таким образом, необходимо подтвердить его сходство с оригинальным биологическим лекарственным препаратом [16]. В настоящей работе проведена сравнительная оценка специфической активности трех серий препаратов Солирис® и PRK-001 для подтверждения качества полученного биоаналога. В качестве стандартного образца использовали Солирис® серии 1000325 с известным значением активности.

Таблица 3. Результаты исследования повторяемости метода
Table 3. Results of the method repeatability study

Теоретическая специфическая активность образца, МЕ/мл Theoretical specific activity of the sample, IU/ml	Значение измеренной специфической активности образца*, МЕ/мл The value of the measured specific activity of the sample*, IU/ml	RSD, %
150	154.9 ± 4.4	2.8
25	25.5 ± 0.7	2.5
12.5	12.3 ± 0.1	0.8

*Данные в таблице приведены в формате среднее значение ± стандартное отклонение (*n* = 6).

*The data in the table are given in the format average value ± standard deviation (*n* = 6).

Таблица 4. Результаты оценки промежуточной прецизионности и правильности метода
Table 4. Evaluation of the intermediate precision and accuracy of the method

Теоретическая специфическая активность образца, МЕ/мл Theoretical specific activity of the sample, IU/ml	Значение измеренной специфической активности образца*, МЕ/мл The value of the measured specific activity of the sample*, IU/ml	RSD (<i>n</i> = 6), %	<i>R</i> , %
150.0	157.3 ± 15.3	9.7	104.9
75.0	75.9 ± 6.0	7.9	101.2
37.5	37.5 ± 2.2	5.9	100.0
18.7	19.9 ± 1.7	8.5	106.1
9.3	9.3 ± 0.9	8.7	108.1

*Данные в таблице приведены в формате среднее значение ± стандартное отклонение (*n* = 6).

*The data in the table are given in the format average value ± standard deviation (*n* = 6).

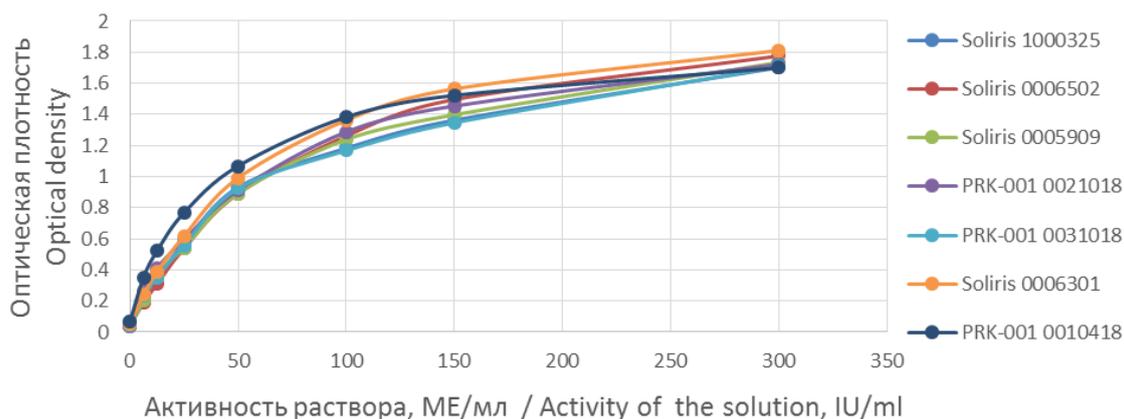


Рис. 3. График зависимости «оптическая плотность – специфическая активность (связывание)», полученный для препаратов Солирис® (серии 0006502, 0005909, 0006301) и PRK-001 (серии 0010418, 0021018 и 0031018) в сравнении с препаратом Солирис® серии 1000325.

Fig. 3. “Optical density-specific activity (binding)” dependence plot obtained for Soliris® (Series 0006502, 0005909, and 0006301) and PRK-001 (Series 0010418, 0021018, and 0031018) in comparison with Soliris® Series 1000325.

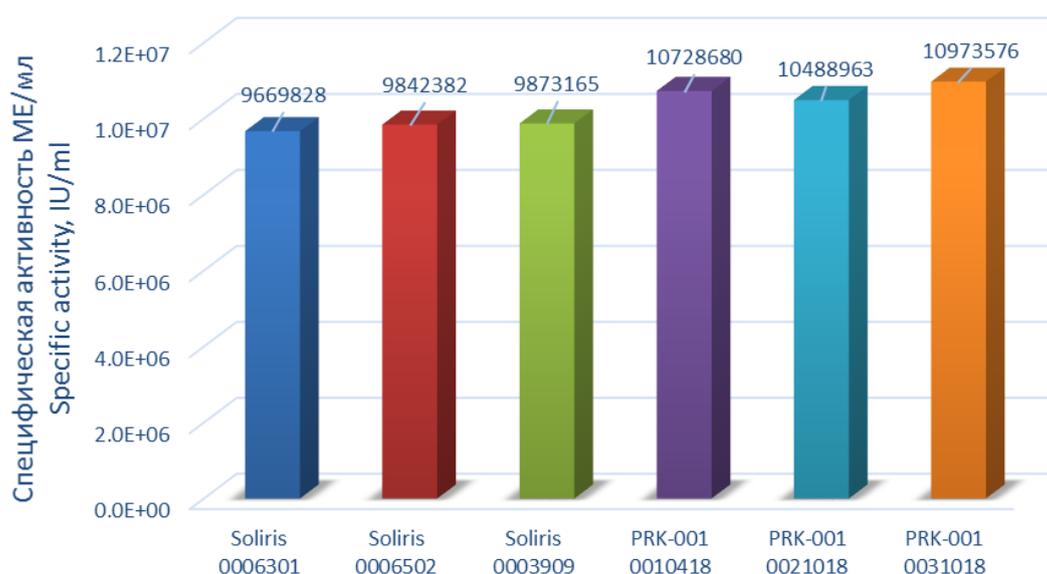


Рис. 4. Сравнение специфической активности трех серий препаратов Солирис® и PRK-001.

Fig. 4. Specific activity of three series Soliris® and PRK-001.

На рис 3. представлены кривые зависимости оптической плотности от специфической активности всех исследуемых в работе препаратов.

Для всех серий исследуемых препаратов была определена удельная специфическая активность с использованием разработанного метода. Результаты исследования приведены на рис. 4.

Полученные результаты подтверждают соответствие препаратов PRK-001 и Солирис® в отношении активности – связывании с белком С5 системы компонента человека. Измеренная специфическая активность образцов Солириса® и PRK-001 отличалась не более чем на 9%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе впервые описана и проведена валидация метода определения специфической активности гуманизированного рекомбинантного моноклонального антитела экулизумаб. Проведена сравнительная оценка воспроизведенного препарата PRK-001 и оригинального – Солирис®. Доказано сходство обоих препаратов в отношении их специфической активности.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

- Hill A., Platts P.J., Smith A. The incidence and prevalence of paroxysmal nocturnal hemoglobinuria (PNH) and survival of patients in Yorkshire. *Blood*. 2006;108(11):985. <https://doi.org/10.1182/blood.V108.11.985.985>
- Pu J.J., Brodsky R.A. Paroxysmal nocturnal hemoglobinuria from bench to bedside. *ClinTranslSci*. 2011;4(3):219-224. <https://doi.org/10.1111/j.1752-8062.2011.00262.x>
- Devalet B., Mullier F., Chatelain B., Dogne J.M., Chatelain C. Pathophysiology, diagnosis, and treatment of paroxysmal nocturnal hemoglobinuria: a review. *Eur. J. Haematol*. 2015;95(3):190-198. <https://doi.org/10.1111/ejh.12543>
- Höchsmann B., Rojewski M., Schrezenmeier H. Paroxysmal nocturnal hemoglobinuria (PNH): higher sensitivity and validity in diagnosis and serial monitoring by flow cytometric analysis of reticulocytes. *Ann. Hematol*. 2011;90(8):887-899. <https://doi.org/10.1007/s00277-011-1177-4>
- Brodsky R.A., Young N.S., Antonioli E. Multicenter phase 3 study of the complement inhibitor eculizumab for the treatment of patients with paroxysmal nocturnal hemoglobinuria. *Blood*. 2008;111(4):1840-1847. <https://doi.org/10.1182/blood-2007-06-094136>
- Tegla C.A., Cudrici C., Patel S. Membrane attack by complement: the assembly and biology of terminal complement complexes. *Immunol. Res*. 2011;51(1):45-60. <https://doi.org/10.1007/s12026-011-8239-5>
- Ricklin D., Hajishengallis G., Yang K., Lambris J.D. Complement: a key system for immune surveillance and homeostasis. *Nat. Immunol*. 2010;11(9):785-797. <https://doi.org/10.1038/ni.1923>
- Dubois E.A., Cohen A.F. Eculizumab. *Br. J. Clin. Pharmacol*. 2009;68(3):318-319. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2125.2009.03491.x>
- Khedraki R., Noor Z., Rick J. The Most Expensive Drug in the World: To Continue or Discontinue, That Is the Question. *Fed. Pract*. 2016;33(7):22-28. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6366567/>
- Harder M. J., Kuhn N., Schrezenmeier H., et al. Incomplete inhibition by eculizumab: mechanistic evidence for residual C5 activity during strong complement activation. *Blood*. 2016;129(8):970-980. <https://doi.org/10.1182/blood-2016-08-732800>
- Kelly R. J., Höchsmann B., Szer J., et al. Eculizumab in Pregnant Patients with Paroxysmal Nocturnal Hemoglobinuria. *N. Engl. J. Med*. 2015;373(11):1032-1039. <https://doi.org/10.1056/NEJMoa1502950>
- Wehling C., Amon O., Bommer M. Monitoring of complement activation biomarkers and eculizumab in complement-mediated renal disorders. *Clin. Exp. Immunol*. 2016;187(2):304-315. <https://doi.org/10.1111/cei.12890>
- Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology Q2(R1). In: International Conference on Harmonization (ICH) of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use. Geneva. 2005;6-13.
- Tijssen P. Practice and Theory of Enzyme Immunoassays. Canada: Elsevier Science; 1985. 548 p.
- Исакова О.П., Тарасевич Ю.Ю. Обработка и визуализация данных физических экспериментов с помощью пакета Origin. Учебно-методическое пособие. Астрахань: Издательство ОГОУ ДПО «АИПКП»; 2007. 67 с.
[Isakova O.P., Tarasevich Yu.Yu. *Obrabotka i vizualizatsiya dannykh fizicheskikh eksperimentov s pomoshch'yu paketa Origin* (Processing and visualization of physical experiment data using the Origin package). Educational and methodological guide. Astrakhan: DPO AIPKP Publ.; 2007; 67 p. (in Russ.).]
- Guideline on similar biological medicinal products. Committee for Medicinal Products for Human Use; 2014. 16 p. URL: https://www.ema.europa.eu/en/documents/scientific-guideline/guideline-similar-biological-medicinal-products-rev1_en.pdf

Об авторах:

Зыбин Дмитрий Игоревич, старший химик-аналитик ООО «Фармапарк» (117246, Россия, Москва, Научный пр-д, д. 8, стр. 1). E-mail: zybin@pharmapark.ru. Researcher ID P-8049-2016, <https://orcid.org/0000-0002-5542-982X>

Серегин Александр Сергеевич, аспирант НИЦ «Курчатовский институт – ГосНИИГенетика» (117545, Россия, Москва, 1-й Дорожный пр-д, д. 1). E-mail: repnuey@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0002-5842-7344>

Аскретков Александр Дмитриевич, старший химик-аналитик ООО «Фармапарк» (117246, Россия, Москва, Научный пр-д, д. 8, стр. 1). E-mail: askretkov.a.d@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0003-0110-8323>

Орлова Наталья Владимировна, кандидат биологических наук, заведующий испытательной лабораторией НИЦ «Курчатовский институт – ГосНИИГенетика» (117545, Россия, Москва, 1-й Дорожный пр-д, д. 1). E-mail: orlova.chemist@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0003-4161-5880>

Серегин Юрий Александрович, кандидат биологических наук, заместитель директора НИЦ «Курчатовский институт – ГосНИИГенетика» (117545, Россия, Москва, 1-й Дорожный пр-д, д. 1). E-mail: yuriy.seregin@pharmapark.ru. ResearcherID I-1874-2017

Простякова Анна Игоревна, кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории полимеров для биологии Института биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова Российской академии наук (117997, Россия, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д.16/10). E-mail: profan@list.ru. Researcher ID H-5123-2016, <https://orcid.org/0000-0001-5922-6600>

Капустин Дмитрий Валерьевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, руководитель лаборатории полимерных сорбентов Института биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова Российской академии наук (117997, Россия, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д.16/10). E-mail: kapustin@ibch.ru. Researcher ID B-5773-2014, <https://orcid.org/0000-0002-5485-9297>

About the authors:

Dmitry I. Zybin, Chief Chemist-Analyst, PHARMAPARK LLC (8, b. 1, Nauchnyi proezd, Moscow, 117246, Russia). E-mail: zybin@pharmapark.ru. Researcher ID P-8049-2016, <https://orcid.org/0000-0002-5542-982X>

Aleksandr S. Seregin, Postgraduate Student, Scientific Center “Kurchatov Institute”, Research Institute for Genetics and Selection of Industrial Microorganisms (1, 1st Dorozhnyi pr., Moscow, 117545, Russia). E-mail: penpney@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0002-5842-7344>

Aleksandr D. Askretkov, Chief Chemist-Analyst, PHARMAPARK LLC (8, b. 1, Nauchnyi proezd, Moscow, 117246, Russia). E-mail: askretkov.a.d@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0003-0110-8323>

Natalya V. Orlova, Cand. of Sci., Head of Research Laboratory, Scientific Center “Kurchatov Institute”, Research Institute for Genetics and Selection of Industrial Microorganisms (1, 1st Dorozhnyi pr., Moscow, 117545, Russia). E-mail: orlova.chemist@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0003-4161-5880>

Yuri A. Seregin, Cand. of Sci., Deputy Director, Scientific Center “Kurchatov Institute”, Research Institute for Genetics and Selection of Industrial Microorganisms (1, 1st Dorozhnyi pr., Moscow, 117545, Russia). E-mail: yuriy.seregin@pharmapark.ru. ResearcherID I-1874-2017

Anna I. Prostyakova, Cand. of Sci., Researcher, Laboratory of Polymers for Biology, M.M. Shemyakin and Yu.A. Ovchinnikov Institute of Bioorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences (16/10, Miklukho-Maklaya ul., Moscow, 117997, Russia). E-mail: profan@list.ru. Researcher ID H-5123-2016, <https://orcid.org/0000-0001-5922-6600>

Dmitry V. Kapustin, Cand. of Sci., Head of Polymeric Sorbent Laboratory, M.M. Shemyakin and Yu.A. Ovchinnikov Institute of Bioorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences (16/10, Miklukho-Maklaya ul., Moscow, 117997, Russia). E-mail: kapustin@ibch.ru. Researcher ID B-5773-2014, <https://orcid.org/0000-0002-5485-9297>

*Поступила: 01.11.2019; Получена после доработки: 12.03.2020; Принята к опубликованию: 13.04.2020.
Submitted: November 01, 2019; Reviewed: March 12, 2020; Accepted: April 13, 2020.*

Отпечатано в МИРЭА – Российском технологическом
университете.
119454, РФ, Москва, пр-кт Вернадского, д. 78.
Подписано в печать *30 апреля* 2020 г.
Формат 60×90/8. Печать цифровая.
Уч.-изд. листов 10.75
Тираж 100 экз. Заказ № 296.
Цена 1066.56 руб.

Printed in MIREA – Russian Technological
University.
78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russian Federation.
Signed to print on *April 30, 2020*.
Format 60×90/8. Digital print.
C.p.l. 10.75
100 copies. Order No. 296.
Price: RUR 1066.56.

