



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

# ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

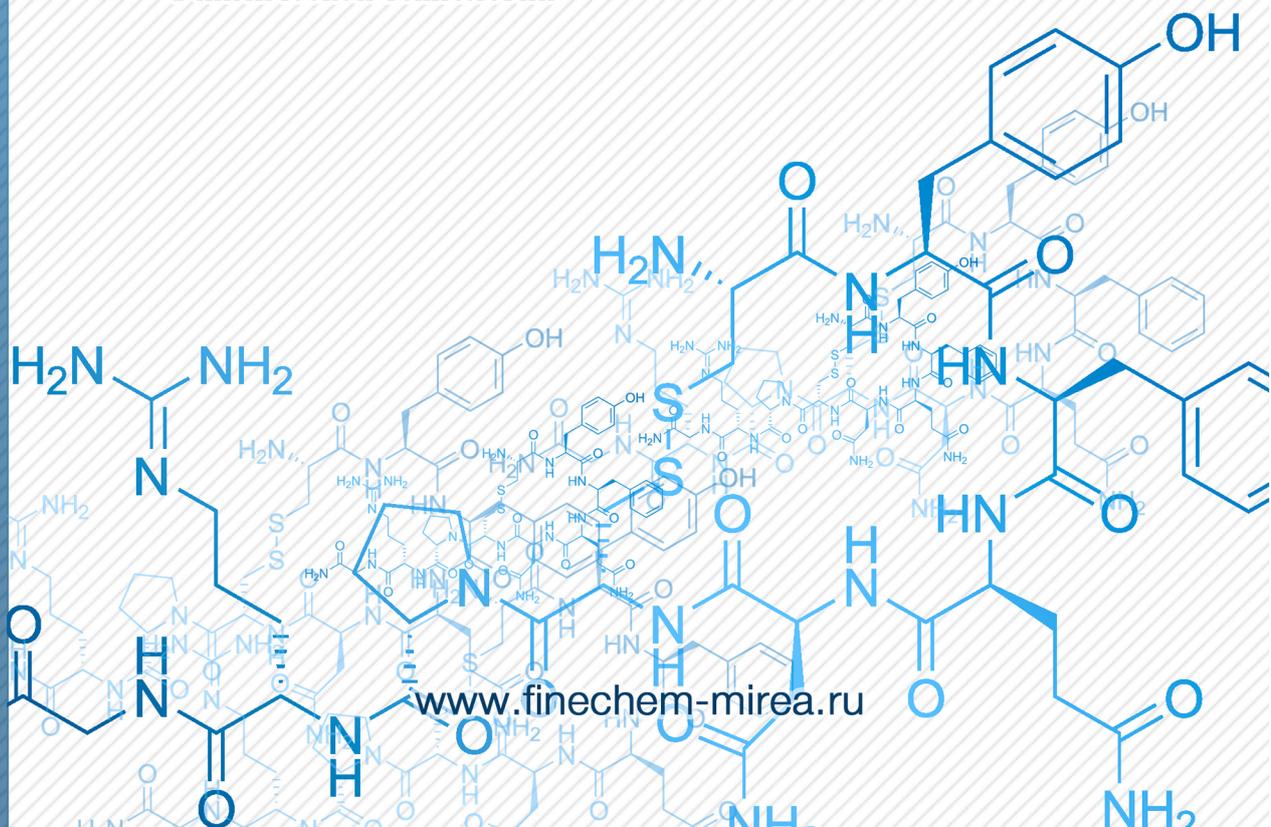
## Fine Chemical Technologies

- Теоретические основы химической технологии
- Химия и технология органических веществ
- Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений
- Биохимия и биотехнология
- 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

19(2)

2024

[www.finechem-mirea.ru](http://www.finechem-mirea.ru)





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
- Биохимия и биотехнология
- 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 19, № 2, 2024

Tonkie Khimicheskie Tekhnologii =  
Fine Chemical Technologies.  
Vol. 19, No. 2, 2024

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-2>

[www.finechem-mirea.ru](http://www.finechem-mirea.ru)

**Тонкие химические технологии =  
Fine Chemical Technologies  
2024, том 19, № 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, биохимию и биотехнологию, синтез и переработку полимеров и композитов на их основе, аналитические и математические методы и информационные системы в химии и химической технологии.

**Учредитель и издатель**

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» 119454, РФ, Москва, пр-т Вернадского, д. 78.  
Периодичность: один раз в два месяца.  
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:** SCOPUS, DOAJ, Chemical Abstracts, РИНЦ (Science Index), RSCI, Ulrich's International Periodicals Directory

**Главный редактор:**

**Тимошенко Андрей Всеволодович** – д.т.н., к.х.н., профессор, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 56576076700, ResearcherID Y-8709-2018, <https://orcid.org/0000-0002-6511-7440>, [timoshenko@mirea.ru](mailto:timoshenko@mirea.ru)

**Заместитель главного редактора:**

**Фомичёв Валерий Вячеславович** – д.х.н., профессор, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 57196028937, <http://orcid.org/0000-0003-4840-0655>, [fomichev@mirea.ru](mailto:fomichev@mirea.ru)

**Выпускающий редактор:**

**Дураков Сергей Алексеевич** – к.х.н., доцент, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Российская Федерация, Scopus Author ID 57194217518, ResearcherID AAS-6578-2020, <http://orcid.org/0000-0003-4842-3283>, [durakov@mirea.ru](mailto:durakov@mirea.ru)

**Редакция:**

Зав. редакцией	к.т.н. Г.Д. Середина
Научные редакторы	д.х.н., проф. Т.М. Бушлаева д.х.н., проф. А.А. Ищенко д.т.н., проф. А.В. Марков д.х.н., проф. Ю.П. Мирошников д.х.н., проф. В.А. Тверской
Компьютерная верстка	С.В. Трофимов

119571, Москва, пр. Вернадского, 86, оф. Л-119.  
Тел.: +7 (499) 600-80-80 (#31288)  
E-mail: [seredina@mirea.ru](mailto:seredina@mirea.ru)

Регистрационный номер и дата принятия решения о регистрации СМИ: ПИ № ФС 77-74580 от 14.12.2018 г. СМИ зарегистрировано Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)

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

**Tonkie Khimicheskie Tekhnologii =  
Fine Chemical Technologies  
2024, Vol. 19, No. 2**

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, biochemistry and biotechnology, synthesis and processing of polymers and polymeric composites, analytical and mathematical methods and information systems in chemistry and chemical technology.

**Founder and Publisher**

Federal State Budget  
Educational Institution of Higher Education  
“MIREA – Russian Technological University”  
78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russian Federation.  
Publication frequency: bimonthly.  
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:** SCOPUS, DOAJ, Chemical Abstracts, Science Index, RSCI, Ulrich's International Periodicals Directory

**Editor-in-Chief:**

**Andrey V. Timoshenko** – Dr. Sci. (Eng.), Cand. Sci. (Chem.), Professor, MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 56576076700, ResearcherID Y-8709-2018, <https://orcid.org/0000-0002-6511-7440>, [timoshenko@mirea.ru](mailto:timoshenko@mirea.ru)

**Deputy Editor-in-Chief:**

**Valery V. Fomichev** – Dr. Sci. (Chem.), Professor, MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 57196028937, <http://orcid.org/0000-0003-4840-0655>, [fomichev@mirea.ru](mailto:fomichev@mirea.ru)

**Executive Editor:**

**Sergey A. Durakov** – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation, Scopus Author ID 57194217518, ResearcherID AAS-6578-2020, <http://orcid.org/0000-0003-4842-3283>, [durakov@mirea.ru](mailto:durakov@mirea.ru)

**Editorial staff:**

Managing Editor	Cand. Sci. (Eng.) Galina D. Seredina
Science editors	Dr. Sci. (Chem.), Prof. Tatyana M. Buslaeva Dr. Sci. (Chem.), Prof. Anatolii A. Ischenko Dr. Sci. (Eng.), Prof. Anatolii V. Markov Dr. Sci. (Chem.), Prof. Yuri P. Miroshnikov Dr. Sci. (Chem.), Prof. Vladimir A. Tverskoy
Desktop publishing	Sergey V. Trofimov

86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russian Federation.  
Phone: +7 (499) 600-80-80 (#31288)  
E-mail: [seredina@mirea.ru](mailto:seredina@mirea.ru)

The registration number ПИ № ФС 77-74580 was issued in 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

**Блохин Андрей Викторович** – д.х.н., профессор  
Белорусского государственного университета, Минск,  
Беларусь.  
Scopus Author ID 7101971167, ResearcherID AAF-8122-2019,  
<https://orcid.org/0000-0003-4778-5872>,  
[blokhin@bsu.by](mailto:blokhin@bsu.by).

**Верёвкин Сергей Петрович** – д.т.н., профессор  
Университета г. Росток, Росток, Германия.  
Scopus Author ID 7006607848, ResearcherID G-3243-2011,  
<https://orcid.org/0000-0002-0957-5594>,  
[Sergey.verevkin@uni-rostock.de](mailto:Sergey.verevkin@uni-rostock.de).

**Жижин Константин Юрьевич** – член-корр.  
Российской академии наук (РАН), 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](mailto: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](mailto:ivanov_i@mirea.ru).

**Кардона Карлос Ариэль** – PhD, профессор  
Национального университета Колумбии, Манизалес,  
Колумбия.  
Scopus Author ID 7004278560,  
<http://orcid.org/0000-0002-0237-2313>,  
[ccardonaal@unal.edu.co](mailto:ccardonaal@unal.edu.co).

**Крутько Эльвира Тихоновна** – д.т.н., профессор  
Белорусского государственного технологического  
университета, Минск, Беларусь.  
Scopus Author ID 6602297257,  
[ela\\_krutko@mail.ru](mailto:ela_krutko@mail.ru).

**Мирошников Анатолий Иванович** – академик РАН,  
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](mailto:aiv@ibch.ru).

**Музафаров Азиз Мансурович** – академик РАН,  
д.х.н., профессор, Институт элементоорганических  
соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва,  
Российская Федерация.  
Scopus Author ID 7004472780, ResearcherID G-1644-2011,  
<https://orcid.org/0000-0002-3050-3253>,  
[aziz@ineos.ac.ru](mailto:aziz@ineos.ac.ru).

## EDITORIAL BOARD

**Andrey V. Blokhin** – Dr. Sci. (Chem.), Professor,  
Belarusian State University, Minsk, Belarus.  
Scopus Author ID 7101971167,  
ResearcherID AAF-8122-2019,  
<https://orcid.org/0000-0003-4778-5872>,  
[blokhin@bsu.by](mailto:blokhin@bsu.by).

**Sergey P. Verevkin** – Dr. Sci. (Eng.), Professor,  
University of Rostock, Rostock, Germany.  
Scopus Author ID 7006607848, ResearcherID G-3243-2011,  
<https://orcid.org/0000-0002-0957-5594>,  
[Sergey.verevkin@uni-rostock.de](mailto:Sergey.verevkin@uni-rostock.de).

**Konstantin Yu. Zhizhin** – Corresponding Member  
of the Russian Academy of Sciences (RAS), 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](mailto: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](mailto:ivanov_i@mirea.ru).

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

**Elvira T. Krut'ko** – Dr. Sci. (Eng.), Professor,  
Belarusian State Technological University,  
Minsk, Belarus.  
Scopus Author ID 6602297257,  
[ela\\_krutko@mail.ru](mailto:ela_krutko@mail.ru).

**Anatolii I. Miroshnikov** – Academician at the RAS,  
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](mailto:aiv@ibch.ru).

**Aziz M. Muzafarov** – Academician at the RAS,  
Dr. Sci. (Chem.), Professor, A.N. Nesmeyanov Institute  
of Organoelement Compounds of the RAS, Moscow,  
Russian Federation.  
Scopus Author ID 7004472780, ResearcherID G-1644-2011,  
<https://orcid.org/0000-0002-3050-3253>,  
[aziz@ineos.ac.ru](mailto:aziz@ineos.ac.ru).

**Новаков Иван Александрович** – академик РАН, 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](mailto:president@vstu.ru).

**Озерин Александр Никифорович** – член-корр. РАН, 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](mailto:ozerin@ispm.ru).

**Пакканен Тапани** – PhD, профессор, Департамент химии, Университет Восточной Финляндии, Йоенсуу, Финляндия. Scopus Author ID 7102310323, [tapani.pakkanen@uef.fi](mailto:tapani.pakkanen@uef.fi).

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

**Пышный Дмитрий Владимирович** – член-корр. РАН, 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](mailto:pyshnyi@niboch.nsc.ru).

**Сигов Александр Сергеевич** – академик РАН, д.ф.-м.н., профессор, президент МИРЭА – Российского технологического университета, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 35557510600, ResearcherID L-4103-2017, [sigov@mirea.ru](mailto:sigov@mirea.ru).

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

**Трохимчук Анджеј** – д.х.н., профессор, Химический факультет Вроцлавского политехнического университета, Вроцлав, Польша. Scopus Author ID 7003604847, [andrzej.trochimczuk@pwr.edu.pl](mailto:andrzej.trochimczuk@pwr.edu.pl).

**Цивадзе Аслан Юсупович** – академик РАН, 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](mailto:tsiv@phyche.ac.ru).

**Ivan A. Novakov** – Academician at the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, President of the 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](mailto:president@vstu.ru).

**Alexander N. Ozerin** – Corresponding Member of the RAS, 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](mailto:ozerin@ispm.ru).

**Tapani A. Pakkanen** – PhD, Professor, Department of Chemistry, University of Eastern Finland, Joensuu, Finland. Scopus Author ID 7102310323, [tapani.pakkanen@uef.fi](mailto:tapani.pakkanen@uef.fi).

**Armando J.L. Pombeiro** – Academician at the Academy of Sciences of Lisbon, PhD, Professor, President of the Center for Structural Chemistry of the Higher Technical Institute of the University of Lisbon, Lisbon, Portugal. Scopus Author ID 7006067269, ResearcherID I-5945-2012, <https://orcid.org/0000-0001-8323-888X>, [pombeiro@ist.utl.pt](mailto:pombeiro@ist.utl.pt).

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

**Alexander S. Sigov** – Academician at the RAS, 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](mailto:sigov@mirea.ru).

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

**Aslan Yu. Tsivadze** – Academician at the RAS, 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](mailto:tsiv@phyche.ac.ru).

## СОДЕРЖАНИЕ

---

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

95

*Л.С. Елиневская, Д.В. Дзарданов, О.В. Улыбина, Р.Н. Иванов*

Приготовление тонкодисперсных суспензий с использованием бисерных мельниц

### ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

104

*Ю.Г. Борисова, А.И. Мусин, Р.М. Султанова, С.С. Злотский*

Дихлоркарбенирование полярных олефинов в условиях микроволнового излучения

### ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

111

*В.С. Ерасов, Ю.О. Мальцева*

Получение хитозан-сульфатных наночастиц в водной среде и их коллоидная защита полисахаридами

127

*П.А. Калмыков, Т.П. Кустова, С.О. Кустов, П.С. Шестаковская, Т.Р. Азметов, А.А. Калмыкова*

*One-pot* определение аминокислот в лекарственных препаратах методом предколоночной дериватизации с фенилизотиоцианатом

### СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

139

*А.А. Зуев, В.Л. Золотарев, И.П. Левенберг, Л.А. Ковалева, И.Ш. Насыров*

Натуральный и синтетические изопреновые каучуки, полученные с использованием катализаторов Циглера–Натта

### ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

149

*И.В. Кузнецов, А.Ю. Зобкова, М.Ю. Каленова, А.С. Щепин, О.Н. Будин, В.А. Степанов, И.М. Мельникова, О.И. Стефановская, К.В. Клемазов*

Исследование механических и теплофизических свойств кристаллических матриц для иммобилизации высокоактивных отходов

### МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ИНФОРМАЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

163

*В.С. Кузеванов, С.С. Закожурников, Г.С. Закожурникова*

Влияние утечки летучих продуктов синтеза на выход карбида кремния в реакторе электротермического кипящего слоя

## Contents

---

- 95** | **THEORETICAL BASES OF CHEMICAL TECHNOLOGY**  
*Larisa S. Elinevskaya, Danil V. Dzardanov, Olga V. Ulybina, Roman N. Ivanov*  
Preparation of fine suspensions using stirred media bead mill
- 104** | **CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES**  
*Yulianna G. Borisova, Airat I. Musin, Rimma M. Sultanova, Simon S. Zlotskii*  
Dichlorocarbonation of polar olefins in conditions of microwave irradiation
- 111** | **CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF MEDICINAL COMPOUNDS AND BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES**  
*Vadim S. Erasov, Yulia O. Maltseva*  
Obtaining chitosan sulfate nanoparticles in an aqueous medium and their colloidal protection with polysaccharides
- 127** | *Pavel A. Kalmykov, Tatyana P. Kustova, Stanislav O. Kustov, Polina S. Shestakovskaya, Timur R. Azmetov, Alyona A. Kalmykova*  
*One-pot* determination of amino acids in drugs by pre-column derivatization with phenyl isothiocyanates
- 139** | **SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERS AND POLYMERIC COMPOSITES**  
*Anton A. Zuev, Valentin L. Zolotarev, Igor P. Levenberg, Lyudmila A. Kovaleva, Ildus Sh. Nasyrov*  
Natural and synthetic isoprene rubbers obtained using Ziegler–Natta catalysts
- 149** | **CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS**  
*Ivan V. Kuznetsov, Anna Yu. Zobkova, Maya Yu. Kalenova, Andrey S. Shchepin, Oleg N. Budin, Vladimir A. Stepanov, Irina M. Melnikova, Olga I. Stefanovskaya, Kirill V. Klemazov*  
A study of the mechanical and thermophysical properties of crystal matrices for the immobilization of high-level wastes
- 163** | **MATHEMATICAL METHODS AND INFORMATION SYSTEMS IN CHEMICAL TECHNOLOGY**  
*Vyacheslav S. Kuzevanov, Sergey S. Zakozhurnikov, Galina S. Zakozhurnikova*  
Effect of leakage of volatile synthesis products on silicon carbide yield in an electrothermal fluidized bed reactor

Теоретические основы химической технологии  
Theoretical bases of chemical technologies

УДК 66.03

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-2-95-103>



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

## Приготовление тонкодисперсных суспензий с использованием бисерных мельниц

Л.С. Елиневская, Д.В. Дзарданов, О.В. Улыбина, Р.Н. Иванов✉

Фирма Август, Москва, 129515 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: [r.ivanov@avgust.com](mailto:r.ivanov@avgust.com)

### Аннотация

**Цели.** Изучение закономерностей изменения основных физических свойств суспензий после их измельчения в бисерных мельницах с перспективой оптимизации технологии приготовления и распространения полученных результатов на другие дисперсионные фазы.

**Методы.** Размеры частиц определяли с помощью лазерной дифракции Фраунгофера. Полученные данные по дисперсному составу суспензий качественно проверяли оптической микроскопией. Для оценки реологических свойств полученных суспензий использовали метод определения кажущейся динамической вязкости по Брукфильду. Плотность полученных суспензий измеряли навесным методом с помощью калиброванного пикнометра.

**Результаты.** Установлены зависимости изменения дисперсного состава после измельчения суспензий в бисерной мельнице. Было обнаружено увеличение вязкости суспензий после процесса размола. Установлены общие закономерности изменения плотности рассматриваемых суспензий.

**Выводы.** Проведенные исследования показали, что на физико-механические свойства суспензий влияют вид и степень загрузки используемого бисера, время пребывания суспензии в размольной камере, количество операций измельчения, конструкции мельницы.

### Ключевые слова

бисерная мельница, диспергирование, размер частиц, суспензии, функции распределения частиц, микрогетерогенные дисперсные системы, дифракция Фраунгофера, вязкость суспензий

Поступила: 01.03.2023

Доработана: 12.05.2023

Принята в печать: 14.03.2024

### Для цитирования

Елиневская Л.С., Дзарданов Д.В., Улыбина О.В., Иванов Р.Н. Приготовление тонкодисперсных суспензий с использованием бисерных мельниц. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(2):95–103. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-2-95-103>

RESEARCH ARTICLE

# Preparation of fine suspensions using stirred media bead mill

Larisa S. Elinevskaya, Danil V. Dzardanov, Olga V. Ulybina, Roman N. Ivanov✉

*Firma August, Moscow, 129515 Russia*

✉ *Corresponding author, e-mail: r.ivanov@avgust.com*

## Abstract

**Objectives.** To determine the change patterns for the main physical properties of suspensions after their grinding in bead mills, with the prospect of optimizing the preparation technology and extending the results obtained to other dispersed phases.

**Methods.** The study used the Fraunhofer laser diffraction method to determine particle size. The obtained data on the particle size distribution of suspensions were qualitatively verified by optical microscopy. The Brookfield relative viscosity method was used to evaluate the rheological properties of the resulting suspensions. The density of the resulting suspensions was measured by the hanging method using a calibrated pycnometer.

**Results.** The dependencies of the change in the particle size distribution after grinding in a bead mill were established. The viscosity of the suspensions was observed to increase following grinding. Common regularities of changes in the density of the considered suspensions were established.

**Conclusions.** The conducted studies showed that the physical and mechanical properties of suspensions are affected by the type and the filling ratio of the grinding media; the residence time of the suspension in the grinding chamber; the number of grinding operations; mill designs.

## Keywords

bead mill, stirred media mill, grinding, particle size distribution, suspensions, disperse systems, Fraunhofer diffraction, suspension viscosity

**Submitted:** 01.03.2023

**Revised:** 12.05.2023

**Accepted:** 14.03.2024

## For citation

Elinevskaya L.S., Dzardanov D.V., Ulybina O.V., Ivanov R.N. Preparation of fine suspensions using stirred media bead mill. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(2):95–103. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-2-95-103>

## ВВЕДЕНИЕ

Гетерогенные системы в форме суспензий являются широко применимыми и утилитарно удобными продуктами во многих сферах производства и жизнедеятельности человека. В зависимости от своего применения и физико-химических свойств входящих в их состав компонентов, они сильно различаются по своим качественным характеристикам и способу производства. В данной статье рассмотрен процесс получения именно тонкодисперсных продуктов при помощи бисерных мельниц.

Бисерные мельницы получили широкое распространение в последние годы в таких областях, как производство химических средств защиты растений, лакокрасочных, фармацевтических и пищевых продуктов, а также при производстве стройматериалов, добыче природных ископаемых и др. По сравнению с другими устройствами диспергирования, бисерные мельницы обычно имеют более низкие энергетические затраты на процесс измельчения [1]. Однако, несмотря на довольно широкое распространение таких аппаратов, закономерности

их работы изучены пока крайне слабо [2], что, в частности, можно связать со сложностью происходящих в них во время размола процессов и значительном количестве параметров [3], влияющих на фактическое измельчение частиц дисперсионной фазы. Кроме сугубо технологических характеристик, таких как размер, твердость и степень наполнения измельчающих тел, расход суспензии, конструкции мельницы и др., среди подлежащих осмыслению и контролю вещей стоит отметить происходящее увеличение площади активной поверхности измельчаемых компонентов, что, в свою очередь, может быть сопряжено с различными поверхностными явлениями, влияющими на финальный продукт. К тому же, в зависимости от его целевого назначения, само понятие качества будет определяться разным сочетанием физико-химических характеристик. В числе последних, кроме непосредственного размера частиц до и после помола, стоит отметить также реологическое поведение суспензий, их агрегативную и седиментационную устойчивость, равномерность распределения частиц дисперсионной фазы и др.

Построение единого, опирающегося на доступные теории и способного включить в себя все перечисленные выше параметры, алгоритма работы с бисерной мельницей представляется процессом едва ли не более трудоемким и сложным, чем сам помол, поэтому обычно режимы работы данных аппаратов подбираются экспериментально [2, 4]. Таким образом, научной информации по процессу помола суспензий в бисерных мельницах на данный момент собрано крайне мало. Подходы к теоретическому описанию закономерностей работы бисерных мельниц и некоторые данные, полученные при экспериментальных исследованиях рассматриваемого процесса, приведены в работах [1, 3, 5–14].

Целью данной работы является подкрепление упомянутой выше теоретической базы, экспериментальное изучение влияния основных технологических параметров работы бисерных мельниц на физико-механические свойства получаемых суспензий (дисперсный состав, вязкость, плотность), а также поиск вероятных закономерностей для их дальнейшего распространения на иные системы и практического применения в процессах производства.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

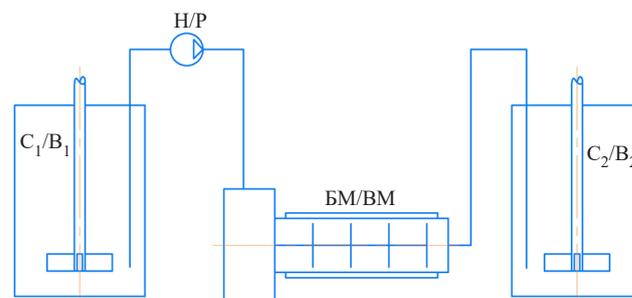
В качестве объектов исследования были взяты водные суспензии мела и каолина, которые используются при производстве целого ряда продуктов: средств защиты растений, тонкодисперсных наполнителей, строительных смесей, красок, косметики, изделий из бумаги и стекла и др. Процесс размола суспензий в бисерных мельницах напрямую сопряжен с коллоидными явлениями. В частности, увеличивающаяся во время измельчения поверхность твердой фазы может по-разному взаимодействовать с дисперсионной средой, что не исключает образования агрегатов из полученных измельченных частиц. Изучаемые суспензии мела и каолина в воде обладают достаточной агрегативной устойчивостью, что позволяет пренебречь влиянием поверхностных явлений на процесс размола.

Эксперименты проводили на лабораторных мельницах LabStar (*Netsch*, Германия) и MultiLab (*WAB*, Швейцария). Данные машины различаются между собой размерами камер измельчения, видами перемешивающих устройств на роторе и системами отделения бисера от продукта. Мельница LabStar имеет объем камеры измельчения 0.9 л, внутренний диаметр размольной камеры 90 мм и длину размольной камеры 187.9 мм. В качестве

системы отделения бисера от продукта используется сетчатый патрон с центробежной системой отбрасывания бисера. В качестве мелющих тел в данной мельнице использовали керамический бисер ZetaBeads (*Netsch*, Германия) 0.6 с загрузкой в 61.7 об. %.

Мельница MultiLab имеет объем камеры измельчения 0.561 л, внутренний диаметр размольной камеры 77 мм и длину размольной камеры 150 мм. В качестве системы отделения бисера от продукта используется щелевой классификатор (*WAB*, Швейцария). В качестве мелющих тел в данной мельнице использовали стеклянный бисер SL 7505 (*Sigmund Lindner GmbH*, Германия) с загрузкой в 80 об. %.

В ходе экспериментов использовался мел марки МТД-2 (*МелСтром*, Россия), каолин сухого обогащения Чекмакульского месторождения (ГОСТ 19608-84<sup>1</sup>, *Новокаолиновый ГОК*, Россия) и дистиллированная вода по ГОСТ Р 58144-2018<sup>2</sup>. Содержание твердой фазы в суспензии мела составляло 40 мас. %, в водной суспензии каолина 25 мас. %. Эксперименты проводили на лабораторной установке, схема которой изображена на рис. 1. Приготовление суспензии производили в стакане  $C_1$ , для перемешивания использовали лопастную мешалку. В заданное количество дистиллированной воды при непрерывном перемешивании добавляли заданное количество мела или каолина. После загрузки всех компонентов полученную суспензию дополнительно перемешивали 10–15 мин. Далее отбирали пробу полученной суспензии для измерения ее начальной дисперсности, вязкости и плотности.



**Рис. 1.** Схема лабораторной установки:  $C_1$ ,  $C_2$  — лабораторные стаканы с верхнеприводной мешалкой; Н — перистальтический насос; БМ — бисерная мельница

**Fig. 1.** Scheme of the laboratory assembly:  $B_1$  and  $B_2$  are chemical beakers with an overhead stirrer; P is a peristaltic pump; BM is an agitator bead mill

<sup>1</sup> ГОСТ 19608-84. Государственный стандарт Союза ССР. Каолин обогащенный для резинотехнических и пластмассовых изделий, искусственных кож и тканей. Технические условия. М.: Государственный комитет СССР по стандартам; 1984. [GOST 19608-84. State Standard of the USSR. Enriched kaolin for rubber and plastic products, artificial leather and fabrics. Technical conditions. Moscow: USSR State Committee for Standards; 1984.]

<sup>2</sup> ГОСТ Р 58144-2018. Национальный стандарт Российской Федерации. Вода дистиллированная. Технические условия. М.: Российский институт стандартизации; 2022. [GOST R 58144-2018. National Standard of the Russian Federation. Distilled water. Technical conditions. Moscow: Russian Institute of Standardization; 2022.]

После приготовления исходной суспензии устанавливали определенные параметры эксперимента и проводили размол суспензии в проходном режиме. Исходную суспензию подавали в бисерную мельницу (БМ) с помощью перистальтического насоса (Н), снабженного питающим шлангом диаметром  $13 \times 2.5$  мм. Заполнение мельниц обычно проводили при частоте вращения ротора насоса 15 об/мин и частоте вращения ротора мельницы 1000 об/мин для мельницы LabStar и выключенном роторе для мельницы MultiLab. Во всех экспериментах частота вращения ротора насоса в процессе размола составляла 50 об/мин, что соответствует объемному расходу  $V = 350$  мл/мин для мельницы LabStar и  $V = 195$  мл/мин для мельницы MultiLab. Во всех экспериментах частота вращения ротора  $\omega$  мельницы LabStar составляла 3000 об/мин, а MultiLab 2986 об/мин. Как только суспензия в  $C_1$  заканчивалась, процесс размола останавливали. После этого для усреднения свойств перемешивали полученную суспензию в стакане  $C_2$  10–15 мин. Затем отбирали пробу для измерения дисперсности, вязкости и плотности готового продукта. Далее стаканы  $C_2$  и  $C_1$  меняли местами и проводили дополнительные проходы с отбором проб.

Рубашки мельниц были подключены к жидкостному термостату с установленной температурой  $3^\circ\text{C}$  и заполненным водно-гликолевым раствором. В процессе каждого эксперимента фиксировались технологические параметры и проводился анализ дисперсного состава, вязкости и плотности полученных суспензий, как наиболее общих характеристических свойств суспензий.

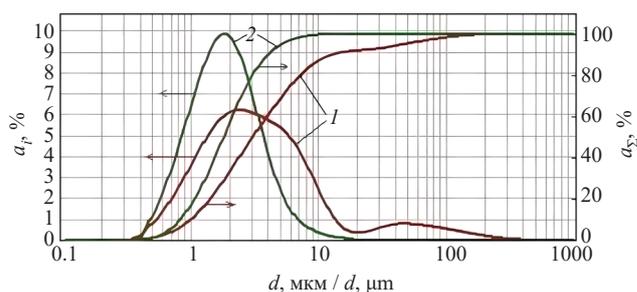
Дисперсный состав исследуемых суспензий измеряли на лазерном анализаторе частиц Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, Великобритания). Для измерения образец суспензии в количестве 1 г добавляли к 30 г дистиллированной воды и перемешивали 2 мин стеклянной палочкой с резиновым наконечником. После этого полученную суспензию помещали в измерительную ячейку и измеряли размер частиц. Для оценки дисперсного состава измельчаемых материалов были выбраны следующие характеристики [15]:

- процент частиц размером менее 5 мкм,  $a_5$ ;
  - средневзвешенный объемный диаметр частиц,  $d(4,3)^3$ .
- Плотность исходных суспензий измеряли навесным методом с помощью пикнометра по ГОСТ 31992.1<sup>4</sup>. Кажущуюся динамическую

вязкость суспензий  $\eta$  измеряли на вискозиметре Брукфильда (AMETEK Brookfield, США) в соответствии с ГОСТ 25271-93<sup>5</sup> при трех разных скоростях вращения шпинделя,  $n$ : 20, 60 и 100 об/мин.

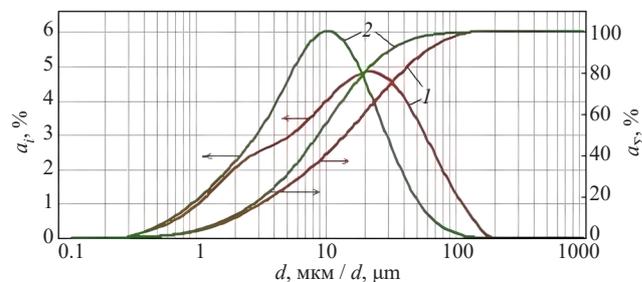
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из представленных данных на рис. 2 и рис. 3 видно, что после одного прохода пик распределения для суспензий мела и каолина смещается влево — в область более низких значений размеров частиц. При этом распределение частиц становится более мономодальным.



**Рис. 2.** Дифференциальные  $a_i$  и интегральные  $a_\Sigma$  функции распределения частиц суспензии мела в воде по размерам при различном количестве проходов: (1) исходная суспензия; (2) один проход

**Fig. 2.** Differential  $a_i$  and integral  $a_\Sigma$  size distribution functions of the chalk suspension particles in water for different number of passes: (1) initial suspension; (2) one pass



**Рис. 3.** Дифференциальные  $a_i$  и интегральные  $a_\Sigma$  функции распределения частиц суспензии каолина в воде по размерам при различном количестве проходов: (1) исходная суспензия; (2) один проход

**Fig. 3.** Differential  $a_i$  and integral  $a_\Sigma$  size distribution functions of the kaolin suspension particles in water for different number of passes: (1) initial suspension; (2) one pass

<sup>3</sup>  $d(4,3)$  — средний диаметр Де Брукера или Хардена — средневзвешенный на массу или объем (средний диаметр сферы эквивалентного объема), является центром масс для функций плотности распределения в единицах объема/массы.

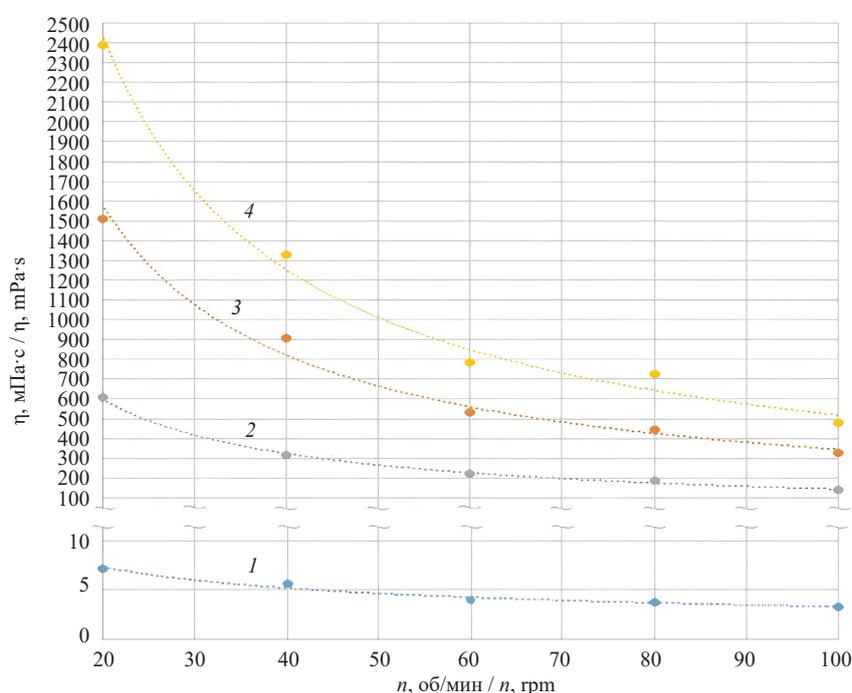
<sup>4</sup> ГОСТ 31992.1. Межгосударственный стандарт. Материалы лакокрасочные. Метод определения плотности. Часть 1. Пикнометрический метод. М.: Стандартинформ; 2013. [GOST 31992.1. Interstate Standard. Paint and varnish materials. Method for determining density. Part 1. Pycnometric method. Moscow: Standartinform; 2013.]

<sup>5</sup> ГОСТ 25271-93. Межгосударственный стандарт. Пластмассы. Смолы жидкие, эмульсии или дисперсии. Определение кажущейся вязкости по Брукфильду. Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации; 1993. [GOST 25271-93. Interstate Standard. Plastics. Resins are liquid, emulsions or dispersions. Determination of apparent viscosity according to Brookfield. Minsk: Interstate Council for Standardization, Metrology and Certification; 1993.]

Значение  $d(4,3)$  для суспензий мела за один проход изменилось с 9.76 до 2.25 мкм, для каолина — с 23.55 до 17.09 мкм. Изменение вязкости полученных суспензий, связанное с уменьшением размеров частиц твердой фазы видно на графиках, приведенных на рис. 4. Из зависимостей видно, что кажущаяся динамическая вязкость при низких скоростях вращения шпинделя вискозиметра после одного прохода увеличивается примерно в 200 раз для суспензий мела и практически в 4 раза для суспензий каолина. Стоит отметить, что вязкость готовых суспензий зависит не только от размера частиц, но и от физико-химических свойств дисперсной фазы и дисперсионной среды. Основное вещество в каолиновых

суспензиях — каолинит — способно набухать в воде, образуя непрочные структуры. Поэтому данные дисперсные системы имеют более высокую вязкость, чем более нагруженные меловые суспензии, даже несмотря на более высокий показатель  $d(4,3)$ . При увеличении скорости вращения шпинделя вискозиметра увеличивается скорость сдвига в испытуемом образце. Таким образом, из приведенных на рис. 4 зависимостей можно утверждать, что все рассматриваемые суспензии являются псевдопластичными жидкостями.

Из приведенных в табл. 1 данных видно, что плотность суспензий мела и каолина после помола увеличивается и близка к плотности, рассчитанной по формуле аддитивности удельных объемов твердой



**Рис. 4.** Зависимость кажущейся динамической вязкости суспензий от частоты вращения шпинделя вискозиметра (мельница LabStar): (1) исходная суспензия мела; (2) исходная суспензия каолина; (3) суспензия мела после одного прохода; (4) суспензия каолина после одного прохода

**Fig. 4.** Dependence of the relative viscosity of suspensions on the frequency of rotation of the viscometer spindle (LabStar mill): (1) the initial suspension of chalk; (2) the initial suspension of kaolin; (3) the suspension of chalk after one pass; (4) the suspension of kaolin after one pass

**Таблица 1.** Плотность изучаемых суспензий в зависимости от степени помола

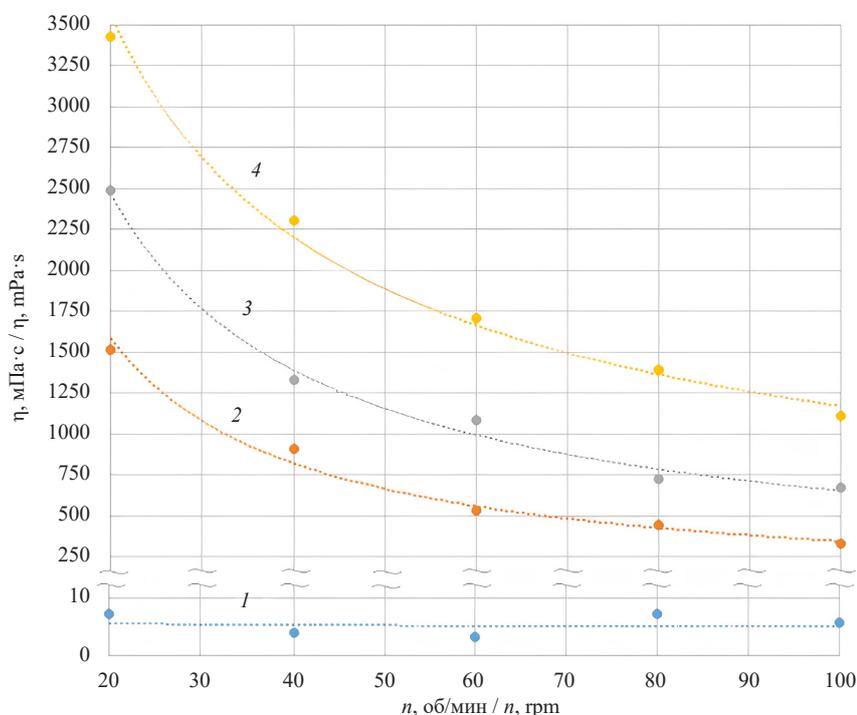
**Table 1.** Density of the studied suspensions depending on the degree of grinding

Суспензия Suspension	Плотность суспензии после смешения компонентов, кг/м <sup>3</sup> Density of suspension after grinding, kg/m <sup>3</sup>	Плотность суспензии после одной операции измельчения (прохода), кг/м <sup>3</sup> Density of suspension after one pass grinding, kg/m <sup>3</sup>	Расчетная плотность суспензии, кг/м <sup>3</sup> Calculated density of suspension, kg/m <sup>3</sup>
40% мела в воде 40% chalk in water	1316	1333	1341
25% каолина в воде 25% kaolin in water	1162	1180	1182

и жидкой фазы. По всей видимости это связано с тем, что в процессе размола происходит высвобождение воздуха, который содержался в агрегатах и агломератах частиц твердой фазы.

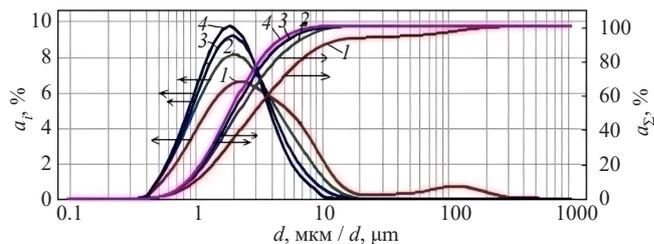
При изучении многопроходного режима измельчения на примере суспензий мела было обнаружено, что при увеличении числа проходов пик распределения смещается влево, и суспензия становится монодисперсной (рис. 5). После проведения трех проходов значение средневзвешенного объемного диаметра  $d(4,3)$  изменилось с 9.76 до 1.77 мкм. Из зависимостей, приведенных на рис. 6, видно, что с увеличением количества проходов вязкость получаемых суспензий возрастает. За три цикла размола показатель вязкости при частоте вращения шпинделя вискозиметра 20 об/мин увеличился приблизительно в 500 раз.

При изучении дисперсного состава исходных и полученных суспензий нами также использовался оптический микроскоп (*Olympus*, Япония). На рис. 7 в качестве примера приведены изображения проб таких суспензий. В частности, на фото исходных суспензий (рис. 7а) видны довольно крупные кристаллические частицы твердой фазы. После трех операций измельчения все частицы дисперсной фазы имеют меньший и более равномерный размер (рис. 7б).



**Рис. 6.** Зависимость кажущейся динамической вязкости меловых суспензий от скорости вращения шпинделя вискозиметра: (1) исходная суспензия; (2) один проход; (3) два прохода; (4) три прохода

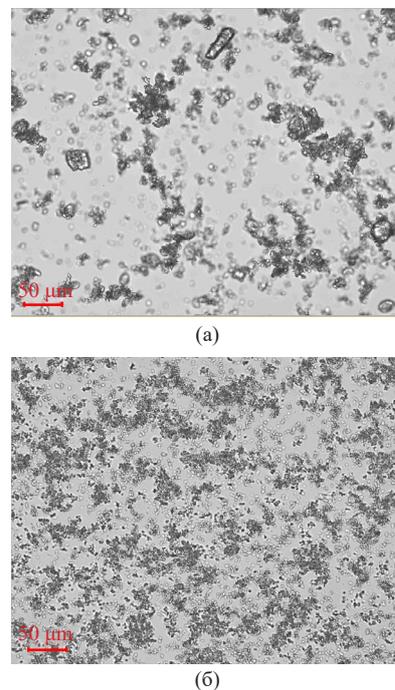
**Fig. 6.** Dependence of the relative viscosity of chalk suspensions on the speed of rotation of the viscometer spindle: (1) initial suspension; (2) one pass; (3) two passes; (4) three passes



**Рис. 5.** Распределение частиц суспензии мела в воде при различном количестве проходов (мельница LabStar): (1) исходная суспензия; (2) один проход; (3) два прохода; (4) три прохода

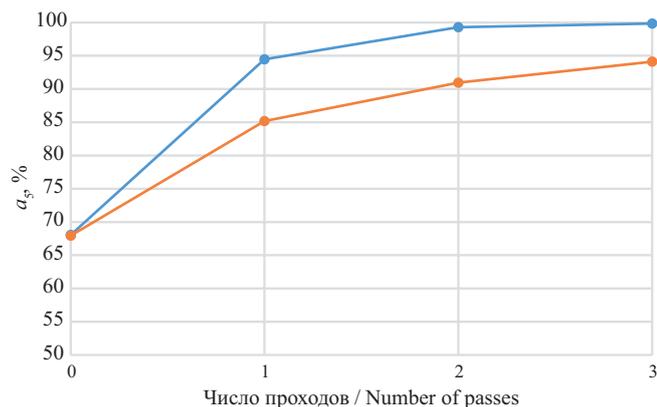
**Fig. 5.** Particle size distribution of chalk suspension particles in water with different number of passes (LabStar mill): (1) initial suspension; (2) one pass; (3) two passes; (4) three passes

Проведенные исследования показали, что при одинаковом количестве проходов частицы размером менее 5 мкм для суспензии мела в условиях эксперимента размалываются лучше на мельнице LabStar, чем на мельнице MultiLab (рис. 8). За три прохода параметр  $a_5$  для MultiLab изменился от 68 до 94.1%, а для LabStar от 68 до 99.9%. Средневзвешенный объемный диаметр  $d(4,3)$  за 3 прохода для MultiLab изменился от 9.76 до 2.27 мкм, а для LabStar от 9.76 до 1.77 мкм.



**Рис. 7.** Изображение исходной суспензии мела (а) и суспензии после трех проходов (б) (оптический микроскоп)

**Fig. 7.** Image of the initial suspension of chalk (a) and the suspension after three passes (b) (optical microscope)



**Рис. 8.** Зависимость параметра  $a_5$  для суспензии мела от числа проходов: (1) мельница MultiLab; (2) мельница LabStar

**Fig. 8.** Dependence of parameter  $a_5$  for chalk suspension on the number of passes: (1) MultiLab mill; (2) LabStar mill

Как отмечается в работе [3], среднее время пребывания частиц суспензии  $\bar{\tau}$  в бисерных мельницах можно рассчитать по формуле (1):

$$\bar{\tau} = \frac{V_{\text{св}} - V_6}{V}, \quad (1)$$

где  $V_{\text{св}}$  — свободный объем размольной камеры без бисера,  $\text{м}^3$ ;  $V_6$  — суммарный объем частиц бисера,  $\text{м}^3$ ;  $V$  — объемный расход суспензии,  $\text{м}^3/\text{с}$ .

Расчет по формуле (1) показал, что среднее время пребывания  $\bar{\tau}$  для мельницы LabStar составляет 98 с, а для MultiLab 87 с. Таким образом, частицы твердой фазы в размольной камере мельницы LabStar будут обрабатываться на несколько секунд дольше.

В работе [5] для оценки затрачиваемой удельной энергии  $E_m$  на процесс измельчения в бисерных мельницах было предложено ввести два параметра:  $SN$  (number of stress events) — число актов измельчения;  $SI$  (stress intensity) — интенсивность столкновения (формулы (2) и (3)):

$$SN \propto \frac{\varphi_6(1-\varepsilon)}{(1-\varphi_6(1-\varepsilon))x_V} \cdot \frac{\omega\tau}{d_6^2}, \quad (2)$$

где  $\omega$  — частота вращения ротора мельницы,  $\text{об}/\text{с}$ ;  $\tau$  — время работы мельницы, с;  $\varphi_6$  — объемная доля бисера в размольной камере,  $\varepsilon$  — порозность бисера;  $d_6$  — диаметр бисера, м;  $x_V$  — объемная доля твердой фазы в суспензии.

$$SI \propto d_6^3 \rho_6 v_d^2, \quad (3)$$

где  $d_6$  — диаметр бисера, м;  $\rho_6$  — плотность бисера,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $v_d$  — максимальная линейная скорость ротора мельницы,  $\text{м}/\text{с}$ .

При расчете параметров  $SN$  с использованием зависимости (2) было обнаружено, что число

актов измельчения для мельницы LabStar примерно в 3.6 раза выше, чем для мельницы MultiLab (табл. 2). При расчете же параметров  $SI$  с применением зависимости (3) было установлено, что интенсивность столкновения бисера в мельнице MultiLab примерно в 5.6 раз выше, чем в мельнице LabStar (табл. 2), хотя окружные скорости вращения роторов мельниц  $v$  довольно близки: для MultiLab  $v$  составила 10.00  $\text{м}/\text{с}$ , а для LabStar 9.73  $\text{м}/\text{с}$ .

Для оценки затрачиваемой удельной энергии  $E_m$  можно также использовать следующее выражение [5] (формула (4)):

$$E_m \propto SI \cdot SN, \quad (4)$$

Расчеты с использованием зависимости (4) показали, что удельная энергия, затраченная на процесс измельчения в мельнице MultiLab, приблизительно в 1.5 раза выше, чем в мельнице LabStar (табл. 2).

**Таблица 2.** Результаты анализа экспериментальных данных

**Table 2.** Results of the analysis of experimental data

Бисерная мельница Agitator bead mill	$\bar{\tau}$ , с $\bar{\tau}$ , s	$SN$	$SI$	$SI \cdot SN$
LabStar (Netzsch)	98	$3.41 \cdot 10^{10}$	$1.56 \cdot 10^{-4}$	$5.32 \cdot 10^6$
MultiLab (WAB)	87	$0.947 \cdot 10^{10}$	$8.74 \cdot 10^{-4}$	$8.28 \cdot 10^6$

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена зависимость основных физико-химических свойств водных суспензий мела и каолина от параметров их размола в бисерных мельницах. Установлено, что вид дифференциальных и интегральных кривых после процесса измельчения изменяется одинаково для различных суспензий — средневзвешенный объемный диаметр и дисперсия размеров частиц уменьшаются. Было также установлено, что вязкость суспензий после измельчения увеличивается, независимо от природы дисперсионной фазы и ее способности образовывать ассоциаты. Плотность изучаемых суспензий в процессе приготовления имеет тенденцию к увеличению и приближается к расчетной по правилу аддитивности. Показано, что на изменение основных параметров суспензий после их измельчения могут влиять свойства и степень заполнения бисера, а также время пребывания суспензии в размольной камере. В ходе численной оценки затрачиваемой энергии было установлено, что в условиях эксперимента размола на мельнице LabStar оказался более энергоэффективным, чем на мельнице MultiLab.

## Благодарности

Работа выполнена с использованием сырья и оборудования департамента разработки препаративных форм пестицидов компании АО «Фирма Август». Авторы выражают благодарность руководству компании за поддержку научной и исследовательской деятельности в области технологий жидкого измельчения.

## Acknowledgments

The work was carried out using raw materials and equipment of the R&D department of *Firma August*. The authors thank the company's management for supporting scientific and research activities in the field of wet grinding technologies.

## Вклад авторов

**Л.С. Елиневская** — постановка задачи, планирование экспериментов, анализ и обсуждение результатов, редактирование текста статьи.

**Д.В. Дзарданов** — разработка методики проведения экспериментов, участие в проведении опытных работ, обсуждение полученных результатов.

**О.В. Улыбина** — участие в проведении экспериментов, обработка полученных данных, участие в редактировании текста статьи.

**Р.Н. Иванов** — поиск научных публикаций по теме статьи, формирование списка литературы, постановка и проведение экспериментов, обработка полученных данных, написание и оформление текста статьи.

## Authors' contributions

**L.S. Elinevskaya** — research idea, planning experiments, analyzing and discussing the results, and editing the text of the article.

**D.V. Dzardanov** — development of a methodology for conducting an experiment, participation in experimental work, and discussion of the results.

**O.V. Ulybina** — participation in experiments, processing of the obtained data, and participation in editing the text of the article.

**R.N. Ivanov** — search for scientific publications on the topic of the article, formation of a list of references, setting up and conducting experiments, processing the data obtained, and writing and formatting the text of the article.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.  
The authors declare no conflict of interest.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Stehr N. *Zerkleinerung und Materialtransport in einer Rührwerkskugelmühle*. Dissertation. Braunschweig: Techn. Univ.; 1982. 199 p.
2. Островский Г.М. *Новый справочник химика и технолога. Процессы и аппараты химических технологий*. СПб.: АНО НПО «Профессионал»; 2004. Ч.1. 848 с. [Ostrovskii G.M. *Novyi spravochnik khimika i tekhnologa. Protsessy i apparaty khimicheskikh tekhnologii (New Handbook of Chemist and Technologist. Processes and Apparatuses of Chemical Technologies)*. St. Petersburg: Professional; 2004. Part 1. 848 p. (in Russ.).]
3. Schwedes J., Bunge F. Comminution and transport behaviour in agitated ball mills. *Adv. Powder Technol.* 1992;3(1):55–70. [https://doi.org/10.1016/s0921-8831\(08\)60689-5](https://doi.org/10.1016/s0921-8831(08)60689-5)
4. Аксенов А.В., Васильев А.А., Швеиц А.А., Охотин В.Н. Применение ультратонкого измельчения при переработке минерального сырья. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya*. 2014;2:20–25. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2014-2-20-25> [Aksyonov A.V., Vasiliev A.A., Okhotin V.N., Shvets A.A. Application of ultrafine grinding for mineral raw materials processing. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2014;2:20–25 (in Russ.). <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2014-2-20-25>]
5. Kwade A., Schwedes J. Breaking characteristics of different materials and their effect on stress intensity and stress number in stirred media mills. *Powder Technol.* 2002;122(2–3):109–121. [https://doi.org/10.1016/s0032-5910\(01\)00406-5](https://doi.org/10.1016/s0032-5910(01)00406-5)
6. Blecher L., Kwade A., Schwedes J. Motion and stress intensity of grinding beads in a stirred media mill. Part 1: Energy density distribution and motion of single grinding beads. *Powder Technol.* 1996;86(1):59–68. [https://doi.org/10.1016/0032-5910\(95\)03038-7](https://doi.org/10.1016/0032-5910(95)03038-7)
7. Kwade A. Determination of the most important grinding mechanism in stirred media mills by calculating stress intensity and stress number. *Powder Technol.* 1999;105(1–3):382–388. [https://doi.org/10.1016/s0032-5910\(99\)00162-x](https://doi.org/10.1016/s0032-5910(99)00162-x)
8. Weit H., Schwedes J. Scale-up of power consumption in agitated ball mills. *Chem. Eng. Technol.* 1987;10(1):398–404. <https://doi.org/10.1002/ceat.270100149>
9. Austin L.G. Understanding Ball Mill Sizing. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1973;12(2):121–129. <https://doi.org/10.1021/i260046a001>
10. Kwade A., Schwedes J. Chapter 6. Wet Grinding in Stirred Media Mills. *Handbook of Powder Technology*. 2007;12:251–382. [https://doi.org/10.1016/S0167-3785\(07\)12009-1](https://doi.org/10.1016/S0167-3785(07)12009-1)
11. Sterling D., Breitung-Faes S., Kwade A. Experimental evaluation of the energy transfer within wet operated stirred media mills. *Powder Technol.* 2023;425:118579. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2023.118579>
12. Böttcher A.-C., Schilde C., Kwade A. Experimental assessment of grinding bead velocity distributions and stressing conditions in stirred media mills. *Adv. Powder Technol.* 2021;32(2):413–423. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2020.12.022>
13. Nöske M., Müller J., Nowak C., Li K., Xu X., Breitung-Faes S., Kwade A. Multicomponent Comminution within a Stirred Media Mill and Its Application for Processing a Lithium-Ion Battery Slurry. *Processes*. 2022;10(11):2309. <https://doi.org/10.3390/pr10112309>
14. Fragnière G., Naumann A., Schrader M., Kwade A., Schilde C. Grinding Media Motion and Collisions in Different Zones of Stirred Media Mills. *Minerals*. 2021;11(2):185. <https://doi.org/10.3390/min11020185>
15. Rawle A. Basic of principles of particle-size analysis. *Surf. Coatings Int. Part A: Coatings J.* 2003;86(2):58–65.

## Об авторах

**Елиневская Лариса Степановна**, к.х.н., начальник департамента разработки препаративных форм, АО Фирма «Август» (129515, Россия, Москва, ул. Цандера, д. 6). E-mail: l.elinevskaya@avgust.com. Scopus Author ID 56423694700, <https://orcid.org/0009-0001-0859-9017>

**Дзрданов Данил Валентинович**, начальник отдела разработки твердых и комбинированных препаративных форм, АО Фирма «Август» (129515, Россия, Москва, ул. Цандера, д. 6). E-mail: d.dzardanov@avgust.com. Scopus Author ID 36962497300, SPIN-код РИНЦ 3795-1236, <https://orcid.org/0000-0002-7122-6731>

**Улыбина Ольга Вячеславовна**, начальник отдела разработки жидких препаративных форм, АО Фирма «Август» (129515, Россия, Москва, ул. Цандера, д. 6). E-mail: o.ulybina@avgust.com. Scopus Author ID 36847255500, <https://orcid.org/0000-0002-1529-5855>

**Иванов Роман Николаевич**, старший научный сотрудник, отдел разработки твердых и комбинированных препаративных форм, АО Фирма «Август» (129515, Россия, Москва, ул. Цандера, д. 6). E-mail: r.ivanov@avgust.com. ResearcherID HKF-3424-2023, SPIN-код РИНЦ 1923-5088, <https://orcid.org/0000-0002-1664-0980>

## About the authors

**Larisa S. Elinevskaya**, Cand. Sci. (Chem.), Head of the Department for the Development of Preparative Forms, Firma August (6, Tsandera ul., Moscow, 129515, Russia). E-mail: l.elinevskaya@avgust.com. Scopus Author ID 56423694700, <https://orcid.org/0009-0001-0859-9017>

**Danil V. Dzardanov**, Head of the Department for the Development of Solid and Combined Preparative Forms, Firma August (6, Tsandera ul., Moscow, 129515, Russia). E-mail: d.dzardanov@avgust.com. Scopus Author ID 36962497300, RSCI SPIN-code 3795-1236, <https://orcid.org/0000-0002-7122-6731>

**Olga V. Ulybina**, Head of the Department for the Development of Liquid Preparative Forms, Firma August (6, Tsandera ul., Moscow, 129515, Russia). E-mail: o.ulybina@avgust.com. Scopus Author ID 36847255500, <https://orcid.org/0000-0002-1529-5855>

**Roman N. Ivanov**, Senior Researcher, Department for the Development of Solid and Combined Preparative Forms, Firma August (6, Tsandera ul., Moscow, 129515, Russia). E-mail: r.ivanov@avgust.com. ResearcherID HKF-3424-2023, RSCI SPIN-code 1923-5088, <https://orcid.org/0000-0002-1664-0980>

УДК 547.464.7

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-2-104-110>



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

## Дихлоркарбенирование полярных олефинов в условиях микроволнового излучения

Ю.Г. Борисова✉, А.И. Мусин, Р.М. Султанова, С.С. Злотский

Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, 450064 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: [yulianna\\_borisova@mail.ru](mailto:yulianna_borisova@mail.ru)

### Аннотация

**Цели.** Оценить влияние и эффективность использования микроволнового излучения на дихлоркарбенирование полярных олефинов; определить условия (продолжительность реакции и температуру проведения процесса), при которых достигается максимальный выход целевых *гем*-дихлорциклопропанов.

**Методы.** Целевые соединения были получены классическими методами органического синтеза — ацетализацией полиолов и дихлоркарбенированием непредельных соединений. *Гем*-дихлорциклопропаны были получены методом микроволновой активации с помощью микроволновой системы для проведения органических синтезов «Sineo» (Китай). Для определения качественного и количественного состава реакционных масс использовались газожидкостная хроматография (на аппаратно-программном комплексе «Кристалл 2000»), масс-спектропия (на приборе «Хроматэк-Кристалл 5000М» с базой NIST 2012) и спектроскопия ядерного магнитного резонанса (на приборе «BrukerAM-500» с рабочими частотами 500 и 125 МГц).

**Результаты.** В условиях микроволнового излучения при 25°C за 2 ч с максимальным выходом (92–98%) получены целевые замещенные *гем*-дихлорциклопропаны: 2-(2,2-дихлор-3-метилциклопропил)-1,3-диоксолан, 2-(2,2-дихлор-3-фенилциклопропил)-1,3-диоксолан, 8,8-дихлоро-4-изопропил-3,5-диоксабициклооктан, диэтил-2,2-дихлоро-3-фенилциклопропан-1,1-дикарбоксилат и диэтил-2,2-дихлоро-3-изопропилциклопропан-1,1-дикарбоксилат.

**Выводы.** В предложенных условиях использование метода микроволновой активации при дихлоркарбенировании двойных С=C связей, содержащих полярные заместители, позволяет существенно снизить температуру, уменьшить продолжительность реакции и повысить выход целевых *гем*-дихлорциклопропанов.

### Ключевые слова

дихлоркарбенирование, метод Макоши, микроволновое излучение, олефины, межфазный катализ

Поступила: 07.07.2023

Доработана: 01.09.2023

Принята в печать: 11.03.2024

### Для цитирования

Борисова Ю.Г., Мусин А.И., Султанова Р.М., Злотский С.С. Дихлоркарбенирование полярных олефинов в условиях микроволнового излучения. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(2):104–110. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-2-104-110>

RESEARCH ARTICLE

# Dichlorocarbeneation of polar olefins in conditions of microwave irradiation

Yulianna G. Borisova✉, Airat I. Musin, Rimma M. Sultanova, Simon S. Zlotskii

Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, 450064 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: yulianna\_borisova@mail.ru

## Abstract

**Objectives.** To evaluate the influence and efficiency of using microwave irradiation on the dichlorocarbeneation of polar olefins. To determine the conditions (reaction time and process temperature) under which the maximum yield of target *gem*-dichlorocyclopropanes is achieved.

**Methods.** The target compounds were obtained by classical methods of organic synthesis — acetalization of polyols and dichlorocarbeneation of unsaturated compounds. The preparation of *gem*-dichlorocyclopropanes was carried out using the microwave activation method on a Sineo device (microwave system for organic synthesis, made in China). In order to determine the qualitative and quantitative composition of the reaction masses, gas–liquid chromatography (using the Kristall 2000 hardware complex), mass-spectroscopy (using Chromatek-Kristall 5000M device with NIST 2012), and nuclear magnetic resonance spectroscopy (using Bruker AM-500 device with operating frequencies of 500 and 125 MHz) were carried out.

**Results.** Under microwave irradiation at 25°C for 2 h with the maximum yield (92–98%), the target substituted *gem*-dichlorocyclopropanes were obtained: 2-(2,2-dichloro-3-methylcyclopropyl)-1,3-dioxolane, 2-(2,2-dichloro-3-phenylcyclopropyl)-1,3-dioxolane, 8,8-dichloro-4-isopropyl-3,5-dioxabicyclooctane, diethyl-2,2-dichloro-3-phenylcyclopropane-1,1-dicarboxylate, and diethyl-2,2-dichloro-3-isopropylcyclopropane-1,1-dicarboxylate.

**Conclusions.** Under the conditions herein proposed, the use of the microwave stimulation method in the dichlorocarbeneation of double C=C bonds containing polar substituents allows the reduce the temperature and reaction time to be significantly reduced, and the yield of target *gem*-dichlorocyclopropanes to be increased.

## Keywords

dichlorocarbeneation, Mokosh method, microwave radiation, olefins, phase transfer catalysis

Submitted: 07.07.2023

Revised: 01.09.2023

Accepted: 11.03.2024

## For citation

Borisova Yu.G., Musin A.I., Sultanova R.M., Zlotskii S.S. Dichlorocarbeneation of polar olefins in conditions of microwave irradiation. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(2):104–110. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-2-104-110>

## ВВЕДЕНИЕ

Полифункциональные *gem*-дихлорциклопропаны находят применение в синтезе малотоннажных продуктов, реагентов и биологически активных соединений [1–5]. Кроме того, молекулы, содержащие *gem*-дихлорциклопропановый фрагмент, являются важными промежуточными соединениями, которые могут быть модифицированы в более сложные структуры, проявляющие разнообразные свойства [6]. Основным методом получения соединений этого класса является дихлоркарбенирование двойных C=C связей по методу Макоши [7–10].

Цель работы — определить влияние микроволнового излучения (МВИ) на присоединение дихлоркарбена по кратным связям, поскольку известно, что в этих условиях высокий выход может быть достигнут за короткое время [11].

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Анализ реакционных масс и запись масс-спектров соединений осуществляли на аппаратно-программном комплексе «Хроматэк-Кристалл 5000М» (ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия) с базой NIST 2012 (*National Institute of Standards and Technology*, США). Условия анализа: капиллярная кварцевая колонка длиной 30 м, длительность анализа — 20 мин, температура источника ионов — 260°C, температура переходной линии — 300°C, диапазон сканирования — 30–300 Да, давление — 37–43 мТорр, газ-носитель — гелий, скорость нагрева — 20 град/мин). Для получения масс-спектров соединений использовали метод ионизации электронным ударом, 70 эВ. Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C регистрировали на спектрометре «Bruker AM-500»

(Bruker Corporation, США) с рабочими частотами 500 и 125 МГц соответственно; растворитель —  $\text{CDCl}_3$ , страна происхождения — Россия. Химические сдвиги приведены по шкале  $\delta$  (м.д.) относительно тетраметилсилана как внутреннего стандарта. Константы спин-спинового взаимодействия ( $J$ ) приведены в Гц.

Базовая методика дихлоркарбенирования в термических условиях представлена в статье [9].

### Синтез соединений **2а-в** и **4а,б** в условиях микроволнового излучения

Смесь 0.01 моль олефина 2-[(1*E*)-проп-1-ен-1-ил]-1,3-диоксолана **1а** [9], 2-[(*E*)-2-фенилвинил]-1,3-диоксолана **1б** [12], 2-изопропил-4,7-дигидро-1,3-диоксепина **1в** [13], диэтил-(2-метилпропилиден)-малоната **3а** [13], диэтилбензилиденмалоната **3б** [14], 30 мл хлороформа, 32 г 50% раствора гидроксида натрия и 1% по массе триэтилбензиламмоний хлорида перемешивали в условиях МВИ при заданной температуре (контроль за ходом реакции по данным газожидкостной хроматографии). По окончании реакции реакционную смесь отмывали водой, экстрагировали хлороформом (страна происхождения — Россия), осушали хлоридом кальция (страна происхождения — Россия) и упаривали. Целевые соединения выделяли вакуумной перегонкой.

2-(2,2-Дихлор-3-метилциклопропил)-1,3-диоксолан (**2а**). Бесцветная жидкость. Температура кипения  $T_{\text{кип.}} = 98\text{--}99^\circ\text{C}$  (5 мм. рт. ст.). Выход 78%. Масс-спектр  $m/z$ , ( $I_{\text{отн.}}$ , %): 195/197/199 [ $\text{M}^+$ ], (0.37/0.25/0.04), 123/125/127 (2.44/1.98/0.31), 109/111/113 (1.33/0.75/0.15), 75/77 (5.95/1.65), 73 (100), 45 (45), 43 (5.6), 39 (11.44). Спектральные характеристики соответствуют литературным данным [9].

2-(2,2-Дихлор-3-фенилциклопропил)-1,3-диоксолан (**2б**). Выход 92%. Бесцветная жидкость.  $T_{\text{кип.}} = 103\text{--}104^\circ\text{C}$  (2 мм рт. ст.). Спектральные характеристики соответствуют литературным данным [15]. Масс-спектр  $m/z$ , ( $I_{\text{отн.}}$ , %): 260 (1) [ $\text{M}^+$ ], 252 (2), 219 (4), 147 (12), 114 (20), 101 (8), 77 (10), 73 (96), 63 (5), 46 (30).

8,8-Дихлоро-4-изопропил-3,5-диоксабициклооктан (**2в**). Выход 98%. Бесцветная жидкость.  $T_{\text{кип.}} = 103\text{--}104^\circ\text{C}$  (2 мм рт. ст.). Спектральные характеристики соответствуют литературным данным [16]. Масс-спектр  $m/z$ , ( $I_{\text{отн.}}$ , %): (188/190)/(20/7), (77/75)/(100/35), (109/111)/(45/17), (51/53)/(80/30).

Диэтил-2,2-дихлоро-3-фенилциклопропан-1,1-дикарбоксилат (**4а**). Выход 92%. Бесцветная жидкость.  $T_{\text{кип.}} = 154\text{--}155^\circ\text{C}$  (2 мм рт. ст.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д. ( $J$ , Гц): 1.36 т (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J$  7.0), 3.45 с ( $\text{CH}_3$ ), 3.89 к (2H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J$  6.9), 7.20–7.40 (Ph-). ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м.д.: 15.30 ( $\text{CH}_3$ ), 43.34 (CH), 52.00 (C), 62.49 ( $\text{CH}_2$ ), 74.12 (C), 127.16–131.61 (Ph-), 162.02 (C=O).

Спектральные характеристики соответствуют литературным данным [14].

Диэтил-2,2-дихлоро-3-изопропилциклопропан-1,1-дикарбоксилат (**4б**). Выход 92%. Бесцветная жидкость.  $T_{\text{кип.}} = 154\text{--}155^\circ\text{C}$  (2 мм рт. ст.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д. ( $J$ , Гц): 1.32 т (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J$  7.1), 3.45 с (1H,  $\text{CH}$ ,  $^3J$  7.1), 3.48 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.32 к (4H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J$  7.2), 7.40–7.49 (Ph-). ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м.д.: 14.33 ( $\text{CH}_3$ ), 46.73 (CH), 55.92 (C), 58.45 ( $\text{CH}_3$ ), 65.48 ( $\text{CH}_2$ ), 78.10 (C), 127.15–130.61 (Ph-), 201.08 (C=O). Спектральные характеристики соответствуют литературным данным [14].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Дихлоркарбенирование циклических ацеталей непредельных альдегидов **1а,б** в условиях микроволнового излучения позволило с количественным выходом получить *гем*-дихлорциклопропаны **2а,б** при комнатной температуре ( $25^\circ\text{C}$ ) за 1–2 ч (схема 1).

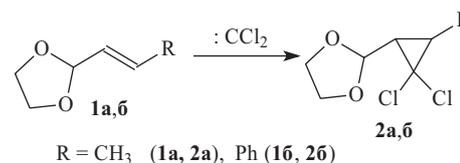


Схема 1. Дихлоркарбенирование циклических ацеталей непредельных альдегидов

Scheme 1. Dichlorocarbonation of cyclic acetals of unsaturated aldehydes

Для достижения аналогичных результатов в условиях термического нагрева ( $40^\circ\text{C}$ ) потребовалось 4–5 ч (табл. 1). Отметим, что при изученных условиях *транс*-**1а,б** образуют *транс-гем*-дихлорциклопропаны **2а,б**.

Успешным оказалось использование МВИ для дихлоркарбенирования эндоциклической С=C связи в 2-изопропил-4,7-дигидро-1,3-диоксепине **1в** (схема 2).

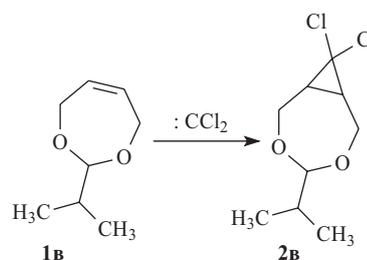


Схема 2. Дихлоркарбенирование 2-изопропил-4,7-дигидро-1,3-диоксепина

Scheme 2. Dichlorocarbonation of 2-isopropyl-4,7-dihydro-1,3-dioxepine

**Таблица 1.** Условия синтеза и выход продуктов дихлоркарбенирования соединений **2а-в**

**Table 1.** Synthesis conditions and yield of dichlorocarbenation products of compounds **2a-c**

№	Исходные соединения Initial compounds	Условие проведения реакции Reaction conditions		Продукт реакции Reaction products	Выход, % Yield, %	Тип нагрева Heating method
		T, °C	Время реакции, ч Reaction time, h			
1	<b>1а</b> <b>1а</b>	40	4	<b>2а</b> <b>1а</b>	35	Термический нагрев Thermal heating
		40	5		40	
		25	1		55	МВИ MWR
		25	2		92	
2	<b>1б</b> <b>1б</b>	40	4	<b>2б</b> <b>2б</b>	70	Термический нагрев Thermal heating
		40	5		90	
		25	1		70	МВИ MWR
		25	2		98	
3	<b>1в</b> <b>1с</b>	40	4	<b>2в</b> <b>2с</b>	70	Термический нагрев Thermal heating
		40	5		93	
		25	1		60	МВИ MWR
		25	2		98	

\* MWR — microwave radiation.

Соответствующий бициклический продукт **2в** получен при комнатной температуре за 2 ч с количественным выходом, тогда как при термическом нагреве (40°C) для этого потребовалось 5 ч (табл. 1).

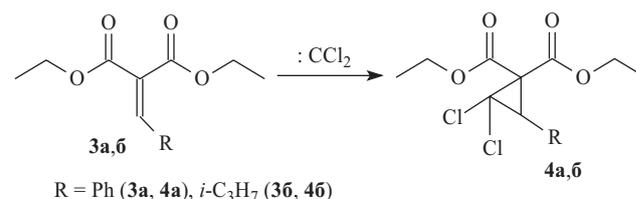
При дихлоркарбенировании в условиях МВИ оказалось, что эндоциклическая двойная С=С связь в 2-изопропил-4,7-дигидро-1,3-диоксепине **1в** в 2 раза активнее экзоциклической двойной С=С связи в 1,3-диоксолане **1а** (метод конкурентных реакций, конверсии исходных олефинов **1а,в** не более 30%).

1,1,2-Тризамещенные двойные С=С связи в арил- и алкилиденмалонатах **3а,б**, полученных по методике [15], в термических условиях проявляют низкую активность по отношению к дихлоркарбену (схема 3).

Выход фенилзамещенного *гем*-дихлорциклопропана **4а** при использовании термического нагрева (40°C) за 5 ч не более ≤5%, при повышении температуры наблюдается разрушение эфирных групп и интенсивное осмоление. При использовании МВИ

при 25°C за 5 ч удалось получить соответствующий 1,1,2-тризамещенный *гем*-дихлорциклопропан **4а** с выходом 40% (табл. 2).

Более активным в реакции дихлоркарбенирования оказался изопропилиденмалонат **3б**. В термических условиях (40°C, 5 ч) целевой продукт **4б** образуется с выходом 30%, тогда при использовании МВИ (25°C, 2 ч) происходит количественное образование продукта (табл. 2).



**Схема 3.** Дихлоркарбенирование арил- и алкилиденмалонатов **3а,б**

**Scheme 3.** Dichlorocarbenation of aryl- and alkylidene malonates **3a,b**

**Таблица 2.** Условия синтеза и выход продуктов дихлоркарбенирования соединений **4a,б****Table 2.** Synthesis conditions and yield of dichlorocarbonation products of compounds **4a,b**

№	Исходные соединения Initial compounds	Условие проведения реакции Reaction conditions		Продукт реакции Reaction products	Выход, % Yield, %	Тип нагрева Heating method
		T, °C	Время реакции, ч Reaction time, h			
1	<b>3a</b> <b>3a</b>	40	4	<b>4a</b>	≤1	Термический нагрев Thermal heating
		40	5		≤3	
		25	1	<b>4a</b>	28	МВИ
		25	2		40	MWR
2	<b>3б</b> <b>3b</b>	40	4	<b>4б</b>	25	Термический нагрев Thermal heating
		40	5		30	
		25	1	<b>4b</b>	70	МВИ
		25	2		98	MWR

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, из полученных результатов следует, что использование МВИ при дихлоркарбенировании двойных С=C связей, содержащих полярные заместители, позволяет существенно снизить температуру, уменьшить продолжительность реакции и повысить выход целевых *gem*-дихлорциклопропанов.

## Благодарности

Работа выполнена в рамках программы «Приоритет 2023».

## Acknowledgments

The study was carried out under the Priority 2023 program.

## Вклад авторов

**Ю.Г. Борисова** — сбор и обработка материала, написание текста статьи.

**А.И. Мусин** — проведение исследований.

**Р.М. Султанова** — консультации по вопросам планирования.

**С.С. Злотский** — разработка концепции научной работы, критический пересмотр с внесением ценного интеллектуального содержания.

## Authors' contributions

**Yu.G. Borisova** — collecting and processing the material, writing the text of the article.

**A.I. Musin** — conducting research.

**R.M. Sultanova** — planning consultations.

**S.S. Zlotskii** — conceptualization of the research paper, critical revision with the introduction of valuable intellectual content.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare no conflicts of interest.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kailania M.H., Al-Bakrib A.G., Saadeha H., Al-Hiari Y.M. Preparation and antimicrobial screening of novel 2, 2-dichlorocyclopropane-*cis*-dicarbamates and comparison to their alkane and *cis*-alkene analogs. *Jordan J. Chem.* 2012;7(3):239–252.
- Ziyat H., Ait Itto M.Y., Ait Ali M., Karim A., Riahi A., Daran J.C. Stereochemistry of two new polyfunctionalized *gem*-dihalocyclopropanes. *Acta Cryst.* 2002;C58(2):90–93. <https://doi.org/10.1107/S0108270101019680>
- Fedorynski M. Syntheses of *gem*-dihalocyclopropanes and their use in organic synthesis. *Chem. Rev.* 2003;103(4):1099–1132. <https://doi.org/10.1021/cr0100087>

## REFERENCES

- Kailania M.H., Al-Bakrib A.G., Saadeha H., Al-Hiari Y.M. Preparation and antimicrobial screening of novel 2, 2-dichlorocyclopropane-*cis*-dicarbamates and comparison to their alkane and *cis*-alkene analogs. *Jordan J. Chem.* 2012;7(3):239–252.
- Ziyat H., Ait Itto M.Y., Ait Ali M., Karim A., Riahi A., Daran J.C. Stereochemistry of two new polyfunctionalized *gem*-dihalocyclopropanes. *Acta Cryst.* 2002;C58(2):90–93. <https://doi.org/10.1107/S0108270101019680>
- Fedorynski M. Syntheses of *gem*-dihalocyclopropanes and their use in organic synthesis. *Chem. Rev.* 2003;103(4):1099–1132. <https://doi.org/10.1021/cr0100087>

- Kumar S., Neudecker T. The activation efficiency of mechanophores can be modulated by adjacent polymer composition. *RSC Advances*. 2021;11(13):7391–7396. <http://doi.org/10.1039/D0RA09834E>
- Stanislowski P.C., Willis A.C., Banwell M.G. Gem-dihalocyclopropanes as building blocks in natural-product synthesis: enantioselective total syntheses of ent-erythramine and 3-epi-erythramine. *Chem. Asian J.* 2007;2(9):1127–1136. <https://doi.org/10.1002/asia.200700155>
- Ouchi T., Bowser B.H., Kouznetsova T.B., Zheng X., Craig S.L. Strain-triggered acidification in a double-network hydrogel enabled by multi-functional transduction of molecular mechanochemistry. *Mater. Horiz.* 2023;10(2):585–593. <https://doi.org/10.1039/D2MH01105K>
- Merrer D.C., Rablen P.R. Dichlorocarbene addition to cyclopropenes: a computational study. *J. Org. Chem.* 2005;70(5):1630–1635. <https://doi.org/10.1021/jo048161z>
- Rablen P.R., Paiz A.A., Thuronyi B.W., Jones M. Computational investigation of the mechanism of addition of singlet carbenes to bicyclobutanes. *J. Org. Chem.* 2009;74(11):4252–4261. <https://doi.org/10.1021/jo900485z>
- Михайлова Н.Н., Гиниятуллина Э.Х., Злотский С.С. Дихалогенкарбенирование 2-(1-пропенил)-1,3-диоксолана. *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 2010;53(5):14–18.
- Thankachan A.P., Sindhu K.S., Krishnan K.K., Anilkumar G. Recent advances in the syntheses, transformations and applications of 1,1-dihalocyclopropanes. *Org. Biomol. Chem.* 2015;13(33):8780–8802. <https://doi.org/10.1039/c5ob01088h>
- Мусин А.И., Султанова Д.С., Борисова Ю.Г., Мудрик Т.П., Даминев Р.Р. Конденсация вторичных аминов с СН-кислотами и формальдегидом под действием микроволнового излучения. *Тонкие химические технологии*. 2023;18(1):21–28. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-1-21-28>
- Сахабутдинова Г.Н., Раскильдина Г.З., Чанышев Р.Р., Злотский С.С. Синтез производных gem-дихлорциклопропанов, содержащих 1,3-диоксолановые фрагменты. *Башкирский хим. журн.* 2020;27(1):22–26.
- Джумаев Ш.Ш., Борисова Ю.Г., Раскильдина Г.З., Злотский С.С. Синтез и реакции *cis*-2,3-дизамещенных gem-дихлорциклопропанов. *Химия и технология органических веществ*. 2020;3(15):4–11.
- Борисова Ю.Г., Раскильдина Г.З., Злотский С.С. Синтез новых спироциклопропилмалонатов и барбитуратов. *Доклады Академии наук*. 2017;476(1):39–44. <https://doi.org/10.7868/S0869565217250090>
- Раскильдина Г.З., Сахабутдинова Г.Н., Мусин А.И., Злотский С.С. Щелочной алкоголиз производных gem-дихлорциклопропана. *Журн. общей химии*. 2021;91(4):510–516. <https://doi.org/10.31857/S0044460X2104003X>
- Барышников Р.Н., Вафина Р.М., Федоренко В.Ю., Штырлин Ю.Г., Климовицкий Е.Н. Стереохимия семи-членных гетероциклов. XLIII. Пространственная структура диастереомерных 8,8-дихлор(дибром)4-*R*-3,5-диоксабицикло[5.1.0]октанов. *Журн. орг. химии*. 2003;39(7):1092–1096.
- Kumar S., Neudecker T. The activation efficiency of mechanophores can be modulated by adjacent polymer composition. *RSC Advances*. 2021;11(13):7391–7396. <http://doi.org/10.1039/D0RA09834E>
- Stanislowski P.C., Willis A.C., Banwell M.G. Gem-dihalocyclopropanes as building blocks in natural-product synthesis: enantioselective total syntheses of ent-erythramine and 3-epi-erythramine. *Chem. Asian J.* 2007;2(9):1127–1136. <https://doi.org/10.1002/asia.200700155>
- Ouchi T., Bowser B.H., Kouznetsova T.B., Zheng X., Craig S.L. Strain-triggered acidification in a double-network hydrogel enabled by multi-functional transduction of molecular mechanochemistry. *Mater. Horiz.* 2023;10(2):585–593. <https://doi.org/10.1039/D2MH01105K>
- Merrer D.C., Rablen P.R. Dichlorocarbene addition to cyclopropenes: a computational study. *J. Org. Chem.* 2005;70(5):1630–1635. <https://doi.org/10.1021/jo048161z>
- Rablen P.R., Paiz A.A., Thuronyi B.W., Jones M. Computational investigation of the mechanism of addition of singlet carbenes to bicyclobutanes. *J. Org. Chem.* 2009;74(11):4252–4261. <https://doi.org/10.1021/jo900485z>
- Mikhailova N.N., Giniyatullina E.Kh., Zlotskii S.S. Dihalocarbonation of 2-(1-propenyl)-1,3-dioxolane. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*. 2010;53(5):14–18 (in Russ.).
- Thankachan A.P., Sindhu K.S., Krishnan K.K., Anilkumar G. Recent advances in the syntheses, transformations and applications of 1,1-dihalocyclopropanes. *Org. Biomol. Chem.* 2015;13(33):8780–8802. <https://doi.org/10.1039/c5ob01088h>
- Musin A.I., Sultanova D.S., Borisova Yu.G., Mudrik T.P., Daminev R.R. Condensation of secondary amines with CH-acids and formaldehyde under the influence of microwave radiation. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2023;18(1):21–28 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-1-21-28>
- Sakhabutdinova G.N., Raskil'dina G.Z., Chanyshv R.R., Zlotskii S.S. Synthesis of derivatives of gem-dichlorocyclopropane containing 1,3-dioxolane fragments. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal = Bashkir Chem. J.* 2020;27(1):22–26 (in Russ.).
- Dzumaev Sh.Sh., Borisova Yu.G., Raskil'dina G.Z., Zlotskii S.S. Synthesis and reactions of *cis*-2,3-disubstituted gem-gem-dichlorocyclopropane. *Khimiya i tekhnologiya organicheskikh veshchestv = Chemistry and Technology of Organic Substances*. 2020;3(15):4–11 (in Russ.).
- Borisova Y.G., Raskil'dina G.Z., Zlotskii S.S. Synthesis of novel spirocyclopropylmalonates and barbiturates. *Dokl. Chem.* 2017;476(1):201–205. <https://doi.org/10.1134/S0012500817090014> [Original Russian Text: Borisova Y.G., Raskil'dina G.Z., Zlotskii S.S. Synthesis of novel spirocyclopropylmalonates and barbiturates. *Doklady Akademii Nauk*. 2017;476(1):39–44 (in Russ.). <https://doi.org/10.7868/S0869565217250090>]
- Raskil'dina G.Z., Sakhabutdinova G.N., Musin A.I., et al. Alkaline alcoholysis of gem-dichlorocyclopropane derivatives. *Russ. J. Gen. Chem.* 2021;91(4):596–601. <https://doi.org/10.1134/S1070363221040034> [Original Russian Text: Raskil'dina G.Z., Sakhabutdinova G.N., Musin A.I., Zlotskii S.S. Alkaline alcoholysis of gem-dichlorocyclopropane derivatives. *Zhurnal Obshchei Khimii*. 2021;91(4):510–516 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0044460X2104003X>]
- Baryshnikov R.N., Vafina R.M., Fedorenko V.Y., et al. Stereochemistry of seven-membered heterocycles: XLIII. Steric structure of diastereoisomeric 8,8-dichloro(dibromo)-4-*R*-3,5-dioxabicyclo[5.1.0]octanes. *Russ. J. Org. Chem.* 2003;39(7):1029–1033. <https://doi.org/10.1023/B:RUJO.0000003198.64663.ac>

[Original Russian Text: Baryshnikov R.N., Vafina R.M., Fedorenko V.Y., Shtyrlin Y.G., Klimovitskii E.N. Stereochemistry of seven-membered heterocycles: XLIII. Steric structure of diastereoisomeric 8,8-dichloro(dibromo)-4-R-3,5-dioxabicyclo[5.1.0]octanes. *Zhurnal Organicheskoi Khimii*. 2003;39(7):1092–1096 (in Russ.).]

## Об авторах

**Борисова Юлианна Геннадьевна**, к.х.н., преподаватель кафедры общей, аналитической и прикладной химии, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (450064, Россия, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1). E-mail: yulianna\_borisova@mail.ru. Scopus Author ID 56526865000, Researcher ID P-9744-2017, SPIN-код РИНЦ 3777-0375, <https://orcid.org/0000-0001-6452-9454>

**Мусин Айрат Ильдарович**, аспирант кафедры общей, аналитической и прикладной химии, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (450064, Россия, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1). E-mail: musin\_1995@list.ru. ResearcherID R-9142-2016, SPIN-код РИНЦ 9573-4624, <https://orcid.org/0000-0002-8662-9680>

**Султанова Римма Марсельевна**, д.х.н., профессор кафедры общей, аналитической и прикладной химии, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (450064, Россия, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1). E-mail: rimmams@yandex.ru. Scopus Author ID 6602738038, SPIN-код РИНЦ 8208-6060, <https://orcid.org/0000-0001-6719-2359>

**Злотский Семен Соломонович**, д.х.н., заведующий кафедрой общей, аналитической и прикладной химии, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (450064, Россия, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1). E-mail: nocturne@mail.ru. Scopus Author ID 6701508202, ResearcherID W-6564-2018, SPIN-код РИНЦ 6529-3323, <https://orcid.org/0000-0001-6365-5010>

## About the authors

**Yulianna G. Borisova**, Cand. Sci. (Chem.), Teacher, Department of General, Analytical and Applied Chemistry, Ufa State Petroleum Technological University (1, Kosmonavtov ul., Ufa, 450064, Russia). E-mail: yulianna\_borisova@mail.ru. Scopus Author ID 56526865000, Researcher ID P-9744-2017, RSCI SPIN-code 3777-0375, <https://orcid.org/0000-0001-6452-9454>

**Airat I. Musin**, Postgraduate Student, Department of General, Analytical and Applied Chemistry, Ufa State Petroleum Technological University (1, Kosmonavtov ul., Ufa, 450064, Russia). E-mail: musin\_1995@list.ru. ResearcherID R-9142-2016, RSCI SPIN-code 9573-4624, <https://orcid.org/0000-0002-8662-9680>

**Rimma M. Sultanova**, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of General, Analytical and Applied Chemistry, Ufa State Petroleum Technological University (1, Kosmonavtov ul., Ufa, 450064, Russia). E-mail: rimmams@yandex.ru. Scopus Author ID 6602738038, RSCI SPIN-code 8208-6060, <https://orcid.org/0000-0001-6719-2359>

**Simon S. Zlotskii**, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Department of General, Analytical and Applied Chemistry, Ufa State Petroleum Technological University (1, Kosmonavtov ul., Ufa, 450064, Russia). E-mail: nocturne@mail.ru. Scopus Author ID 6701508202, ResearcherID W-6564-2018, RSCI SPIN-code 6529-3323, <https://orcid.org/0000-0001-6365-5010>

УДК 544.77.051:547.917:615.45

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-2-111-126>



## НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

# Получение хитозан-сульфатных наночастиц в водной среде и их коллоидная защита полисахаридами

В.С. Ерасов✉, Ю.О. Мальцева

МИРЭА — Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, 119571 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: [vadim.ersv@yandex.ru](mailto:vadim.ersv@yandex.ru)

### Аннотация

**Цели.** Разработать методику получения гидрозоля сернокислой соли хитозана — сульфата хитозана (СХ), исследовать влияние различных водорастворимых полисахаридов на его устойчивость во времени и при добавлении индифферентного и неиндифферентного электролитов.

**Методы.** В качестве полимеров, выполняющих функцию коллоидной защиты наночастиц СХ, были использованы κ-каррагинан, альгинат натрия (АН) и ксантан. Для определения вязкости растворов полимеров, их молекулярной массы и для исследования их адсорбции на СХ использовался метод капиллярной вискозиметрии. Оценка устойчивости золей во времени и при добавлении индифферентного и неиндифферентного электролитов проводилась фотометрически. Размер частиц гидрозоля определялся методом динамического светорассеяния.

**Результаты.** На поверхности СХ в широком диапазоне концентраций сильнее всего адсорбируется κ-каррагинан. Графики зависимости относительного изменения мутности золей с добавками различных полисахаридов от их массовой концентрации при времени жизни золей 2 суток имеют вид кривых с максимумом. Наибольшей устойчивостью во времени обладают золи с добавками 0.0125% АН и κ-каррагинана в диапазоне 0.04%. По данным динамического светорассеяния средний размер частиц свежеприготовленных золей с добавками полимеров, обеспечивших их наибольшую устойчивость во времени, составил соответственно 10.8 нм и 14.6 нм, тогда как для свежеприготовленных золей без полисахаридов — 24.8 нм. Порог коагуляции гидрозоля индифферентным электролитом (NaCl) в 9.3 раза выше порога коагуляции гидрозоля неиндифферентным электролитом (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). κ-Каррагинан и АН защищают гидрозоль от коагуляции индифферентным электролитом (NaCl) при всех их использованных количествах. В то же время, при тех же концентрациях полимера защиты от коагуляции неиндифферентным электролитом (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) не наблюдалось.

**Выводы.** Разработана методика получения гидрозоля СХ с положительным зарядом частиц. Исследована устойчивость золей СХ во времени как без добавок, так и с добавками АН, κ-каррагинана и ксантана во времени. Определены пороги коагуляции золей индифферентным и неиндифферентным электролитами, а также защитные числа от коагуляции гидрозоля этими электролитами для κ-каррагинана и АН. Для объяснения механизма устойчивости золей при определенных концентрациях водорастворимых полисахаридов использованы полученные данные по адсорбции этих полисахаридов на поверхности хитозана, обработанного раствором серной кислоты. По результатам работы можно сделать вывод, что АН и κ-каррагинан могут использоваться как эффективные стабилизаторы гидрозолей СХ во времени и для его коллоидной защиты от коагуляции хлоридом натрия.

### Ключевые слова

коллоидная химия, наночастицы, нанотехнология, золи, дисперсные системы, полимеры, углеводы, полисахариды, хитозан, альгинат натрия, каррагинаны, ксантан, устойчивость, коагуляция

Поступила: 10.04.2023

Доработана: 19.10.2023

Принята в печать: 04.03.2024

### Для цитирования

Ерасов В.С., Мальцева Ю.О. Получение хитозан-сульфатных наночастиц в водной среде и их коллоидная защита полисахаридами. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(2):111–126. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-2-111-126>

RESEARCH ARTICLE

# Obtaining chitosan sulfate nanoparticles in an aqueous medium and their colloidal protection with polysaccharides

Vadim S. Erasov✉, Yulia O. Maltseva

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

✉ Corresponding author, e-mail: vadim.ersv@yandex.ru

## Abstract

**Objectives.** To develop a method to obtain a hydrosol of the salt of chitosan with sulfuric acid—chitosanium sulfate (ChS) hydrosol—and to study the effect of various water-soluble polysaccharides on its stability over time, as well as its resistance to indifferent and non-indifferent electrolytes.

**Methods.**  $\kappa$ -Carrageenan, sodium alginate (SA), and xanthan were used as polymers which perform the function of colloidal protection for ChS nanoparticles. Capillary viscometry was used to study the viscosity of polymer solutions, their molecular weight, and their adsorption on ChS. The stability of the sols over time and their resistance to indifferent and non-indifferent electrolytes were evaluated photometrically. The hydrosol particle size was determined by means of dynamic light scattering.

**Results.** On the surface of ChS,  $\kappa$ -carrageenan is adsorbed most strongly over a wide range of concentrations. The graphs of the dependencies of the relative change in the turbidity of sols with the addition of various polysaccharides on their weight concentration at a sol lifetime of 2 days have the shape of curves with a maximum. Sols with the addition of 0.0125% SA and  $\kappa$ -carrageenan in the range of 0.04% have the greatest stability over time. According to dynamic light scattering data, the average particle size of freshly prepared sols with the addition of the polymers to ensure their greatest stability over time are 10.8 nm and 14.6 nm, respectively. For freshly prepared sols without polysaccharides, this size is 24.8 nm. The hydrosol coagulation threshold with an indifferent electrolyte (NaCl) is 9.3 times higher than that with a non-indifferent electrolyte ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).  $\kappa$ -Carrageenan and SA protect the hydrosol from coagulation with an indifferent electrolyte (NaCl) at all their used amounts. At the same polymer concentrations, no protection from coagulation with a non-indifferent electrolyte ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) was observed.

**Conclusions.** A method was developed to obtain ChS hydrosol with a positive particle charge. The stability of ChS sols over time was studied both without and with the addition of SA,  $\kappa$ -carrageenan, and xanthan. Sol coagulation thresholds with indifferent and non-indifferent electrolytes, as well as the protective numbers for  $\kappa$ -carrageenan and SA against the coagulation of hydrosols with these electrolytes, were established. The mechanism of stability of sols at certain concentrations of water-soluble polysaccharides was explained using data on the adsorption of these polysaccharides on the surface of chitosan treated with a solution of sulfuric acid. Based on the results of the work, it can be concluded that SA and  $\kappa$ -carrageenan can be used for the efficient stabilization of ChS hydrosols over time and for the colloidal protection of ChS from coagulation with sodium chloride.

## Keywords

colloid chemistry, nanoparticles, nanotechnology, sols, dispersed systems, polymers, carbohydrates, polysaccharides, chitosan, sodium alginate, carrageenans, xanthan, stability, coagulation

Submitted: 10.04.2023

Revised: 19.10.2023

Accepted: 04.03.2024

## For citation

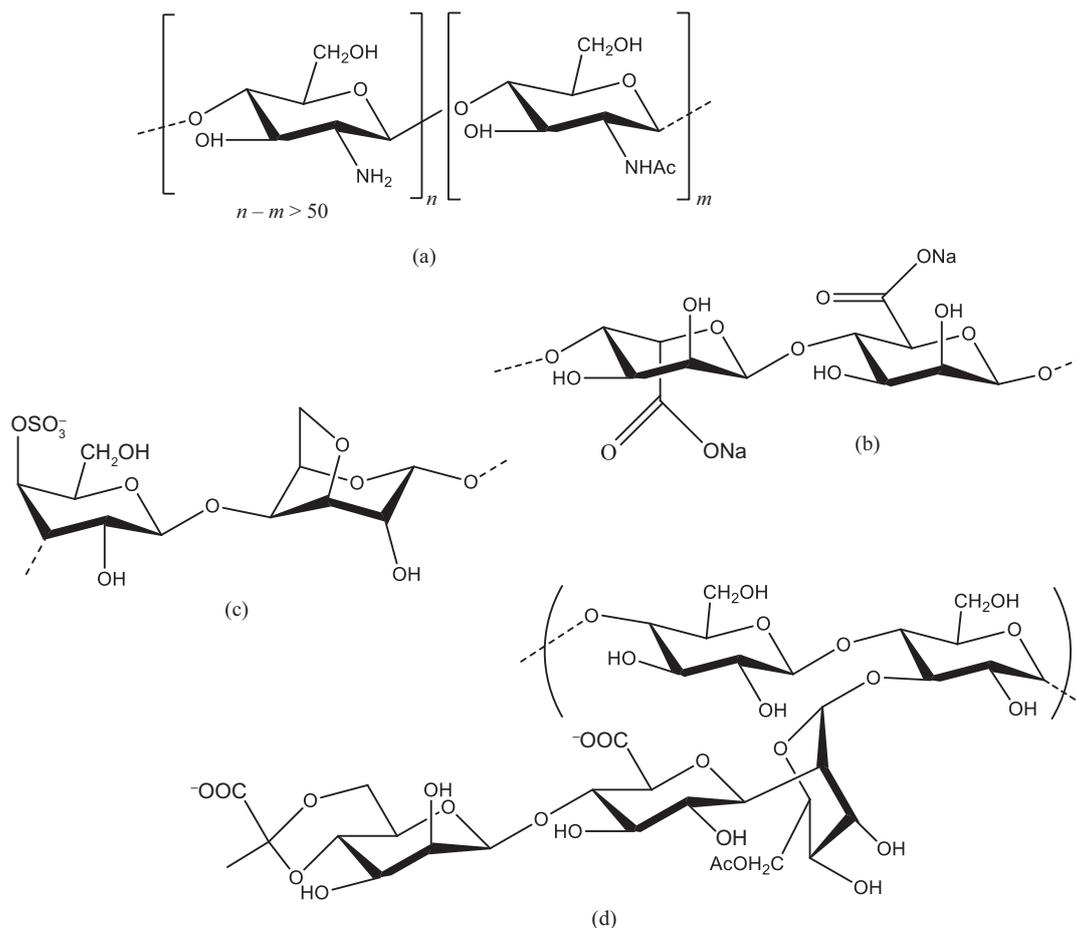
Erasov V.S., Maltseva Yu.O. Obtaining chitosan sulfate nanoparticles in an aqueous medium and their colloidal protection with polysaccharides. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(2):111–126. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-2-111-126>

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в медицинской и фармацевтической нанотехнологии наблюдается большой интерес к полиаминосахариду хитозану и его различным производным. Хитозан и его производные являются перспективными полимерами для применения в различных областях современной медицины: для разработки новых лекарственных препаратов и средств

доставки, раневых покрытий, шовных материалов, костных и зубных имплантов, эмболизации [1–20].

Хитозан получают путем щелочного деацетилирования хитина, являющегося вторым по распространенности в природе полисахаридом после целлюлозы. Основным природным источником для хитина и, соответственно, получаемого из него хитозана, являются наружные покровы членистоногих, прежде всего ракообразных, а также клеточные



**Рис. 1.** Формулы используемых полисахаридов: (а) хитозан; (б) альгинат натрия; (с) κ-каррагинан; (д) ксантан (ксантановая камедь)

**Fig. 1.** Formulas of the polysaccharides used: (a) chitosan, (b) sodium alginate (SA), (c) κ-carrageenan, and (d) xanthan (xanthan gum)

стенки грибов. Из-за особенностей метода получения хитозана в нем всегда остаются непрореагировавшие хитиновые звенья (рис. 1а), поэтому хитозан характеризуется степенью долей звеньев с наличием аминогрупп — степенью деацетилирования (СД).

Важным преимуществом микро- и наночастиц хитозана и его производных является то, что для их получения и загрузки можно избежать органических растворителей, проводя эти процессы в водной среде. Хитозан не растворим в воде и органических растворителях. Поскольку хитозан является слабым основанием, в кислой среде происходит протонирование его групп, а при СД > 70% он растворим в водной среде с рН < 6.5.

Соли хитозана с различными кислотами, например, его сернокислая соль — сульфат хитозана (СХ), представляют интерес для фармакологии и медицины. СХ не растворим в воде вследствие сшивки сульфат-анионами макромолекул хитозана путем взаимодействия с их протонированными

аминогруппами (рис. 2). Это позволяет использовать СХ как основу для нано- и микрочастиц, которые, обладая сами биологической активностью, могут также служить средствами доставки других лекарственных средств [4, 21–25]. Возможно, наночастицы СХ также могут найти применение в качестве наполнителей в полимерных композиционных материалах для костных и зубных имплантатов, как это имеет место в случае использования хитозана [18].

Для исследования биологической активности наночастиц и возможностей фармацевтического применения хитозана и его производных необходима разработка методов их получения и стабилизации, а также исследование их устойчивости в физиологических условиях и при хранении препаратов. Преимущество использования биополимеров, в том числе полисахаридов, для стабилизации дисперсных систем состоит в их биоразлагаемости, экологической безопасности, доступности и, во многих случаях, биосовместимости [4].

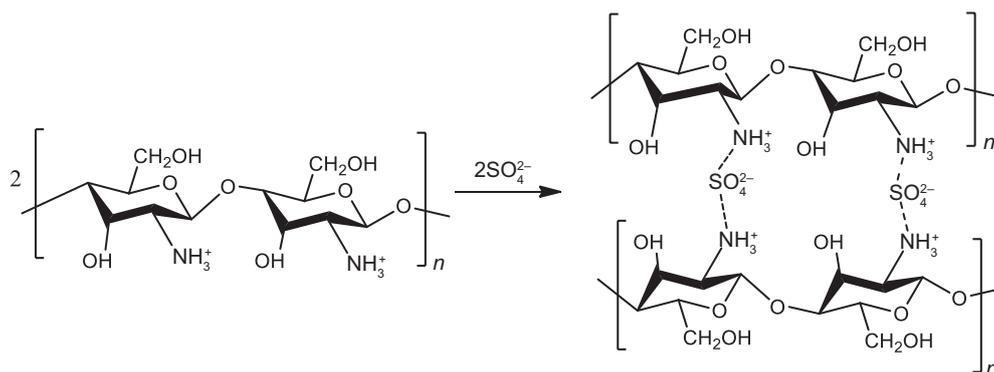


Рис. 2. Сшивка протонированного хитозана (поликатионов хитозания) сульфат-анионами

Fig. 2. Cross-linking of protonated chitosan (chitosanium polycations) with sulfate anions

Использование полисахаридов для получения и стабилизации различных наночастиц рассматривалось, например, в работах [26–29]. Золи СХ изучались в работах [21–23], но без стабилизации их полимерами.

В нашем исследовании для стабилизации зольей СХ использовались следующие анионные полисахариды: альгинат натрия (АН), κ-каррагинан и ксантан (ксантановая камедь). Их структурные формулы представлены на рис. 1b–1d.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для работы использовали хитозан (*Славянский пищекомбинат*, Россия); АН (*Реактивторг*, Россия); κ-каррагинан «BLK-1120» (*Shanghai Brilliant Gum*, Китай); ксантан (ксантановая камедь) Kelzan (*СР Kelco*, Дания); сульфат натрия (х.ч., *Реактивторг*, Россия); хлорид натрия (х.ч., *Реактивторг*, Россия); соляную кислоту (х.ч., *Реактивторг*, Россия); серную кислоту (х.ч., *Реактивторг*, Россия); гидроксид натрия (х.ч., *Реактивторг*, Россия); уксусную кислоту (х.ч., *Реактивторг*, Россия) и ацетат натрия (х.ч., *Реактивторг*, Россия).

СД хитозана рассчитывали по полученным экспериментальным данным его титрования щелочью согласно методике, указанной в работе [30]. Для определения молекулярной массы хитозана, АН, κ-каррагинана и ксантана использовался метод капиллярной вискозиметрии с помощью вискозиметра ВПЖ-2 (*Экрос*, Россия) с диаметром капилляра 0.73 мм, (температура 25°C) и уравнение Марка–Куна–Хаувинка.

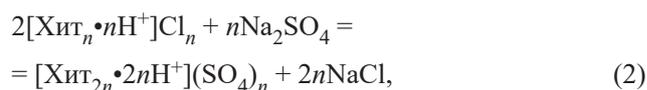
Для исследования адсорбции АН, κ-каррагинана и ксантана из их водных растворов на поверхности СХ сначала образец хитозана обрабатывался 2% раствором серной кислоты, отфильтровывался и высушивался при температуре около 70°C. Навески полученных образцов использовались для измерения вязкости растворов полисахаридов разной

концентрации после достижения адсорбционного равновесия. Для построения градуировочных графиков растворы полисахаридов предварительно смешивались с подкисленной водой, полученной после выдерживания таких же навесок образца хитозана, обработанного раствором серной кислоты, в дистиллированной воде. Таким образом, было учтено влияние на вязкость полисахарида рН среды (рН составил 2.5–2.7) и ионной силы, которые задаются наличием ионов H<sup>+</sup> вследствие диссоциации поверхности хитозана, обработанного раствором серной кислоты. Адсорбция водорастворимого полисахарида на хитозане, обработанном раствором серной кислоты (г адсорбата/г адсорбента) определялась по формуле (1):

$$A_{г/г} = \frac{(C_{исх} - C_{рав})V}{m}, \quad (1)$$

где  $C_{исх}$  и  $C_{рав}$  — соответственно массовая концентрация водорастворимых полисахаридов в исходном растворе и по достижении адсорбционного равновесия, определенная вискозиметрически,  $V$  — объем системы,  $m$  — масса навески хитозана, обработанной раствором серной кислоты.

Для получения зольей СХ хитозан предварительно переводили в растворимую солевую форму путем его взаимодействия с соляной кислотой. По обменной реакции между полученным хлоридом хитозания с сульфатом натрия получали золь СХ (2):



где Хит — деацетилированное звено хитозана.

Для получения зольей реагенты были взяты в стехиометрических количествах ( $\text{CX}/\text{Na}_2\text{SO}_4 = 2 : 1$ ).

Для растворения хитозана в растворе соляной кислоты на 50 мл воды брали 0.41 г хитозана и 0.093 г соляной кислоты. Данной массе хитозана, с учетом СД, соответствует количество 2 ммоль (0.32 г)

деацетилированных мономерных звеньев, вступающих в реакцию. Соответственно, концентрация этих звеньев составила 40 мМ. Реакционную смесь нагревали на водяной бане до полного растворения хитозана. Для получения золя в охлажденный полученный раствор солянокислой соли хитозана при постоянном перемешивании погружным миксером добавляли по каплям 50 мл 20 мМ раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.142 г  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Указанная последовательность смешения растворов реагентов необходима, чтобы обеспечить положительный заряд частиц золя. Массовая концентрация полученного золя теоретически составляет 4.2 г/л.

В каждую полученную порцию исходного золя объемом 100 мл добавляли по 25 мл растворов различных полисахаридов так, что диапазон полученных концентраций полисахаридов в золе составил 0.0125–0.06% по массе. В одну из порций золя, чтобы сохранить его концентрацию, вместо раствора полисахарида добавляли 25 мл дистиллированной воды. После этого все золи в течение 3 мин обрабатывались ультразвуком. Значения pH золей составило около 2.5–2.7. Получение золей осуществлялось при температуре 25°C.

Исследуемые золи СХ бесцветны, следовательно, для них наблюдается только рассеяние света, а поглощение практически отсутствует. При помощи однолучевого спектрофотометра КФК-3КМ (Юнико-Сис, Россия) со спектральным диапазоном длин волн 325–1000 нм определялась оптическая плотность  $D$  всех исследуемых золей (длина волны 430 нм, толщина кюветы 1 см). Мутность для свежеприготовленных золей и золей через определенные интервалы времени рассчитывалась по оптической плотности как  $2.3D$  в  $\text{см}^{-1}$ . Погрешность измерения оптической плотности (мутности) золей составляла 4.4%.

В качестве меры устойчивости золей для определенного времени было взято относительное изменение мутности ( $\tau_{\text{отн}}$ ) в процентах от исходной мутности ( $\tau_0$ ) (3):

$$\tau_{\text{отн}} = \frac{100|\tau - \tau_0|}{\tau_0} \quad (3)$$

Золь можно считать тем устойчивее, чем меньше изменилась (в процентах) его мутность в течение указанного времени по сравнению с мутностью золя сразу после получения.

Для определения порога коагуляции электролитами и исследования коллоидной защиты золей полимерами в качестве индифферентного электролита использовался  $\text{NaCl}$  (3 М), а в качестве неиндифферентного —  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (50 мМ). Порог коагуляции определялся по мутности свежеприготовленных золей с добавками постепенно возрастающих объемов растворов полисахаридов. Объем порции золя и шаг возрастания объема составили соответственно для  $\text{NaCl}$  10 мл и 0.05 мл, а для  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  5 мл и 0.1 мл.

Порог коагуляции золей электролитами (моль/л) рассчитывался по формуле (4):

$$C_{\text{коаг}} = \frac{c_{\text{э0}} V_{\text{э}}}{V_{\text{золя}}}, \quad (4)$$

где  $c_{\text{э0}}$  — концентрация электролита в порции его раствора до добавления к золю,  $V_{\text{э}}$  — объем раствора электролита, при котором происходит коагуляция,  $V_{\text{золя}}$  — объем золя в пробирке.

Коллоидная защита водорастворимыми полисахаридами от каждого электролита исследовалась по мутности порций золей с добавками постепенно возрастающих объемов растворов полисахаридов (с шагом 0.05 мл для защиты золя от  $\text{NaCl}$  и 0.1 мл для его защиты от  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) и последующим добавлением порции электролита, объем которой соответствует определенному порогу коагуляции.

Для расчета защитного числа (в процентах по массе) для водорастворимых полисахаридов использовалась следующая формула (5):

$$C_{\text{заш}} = \frac{c_{\text{п0}} V_{\text{п}}}{V_{\text{золя}}}, \quad (5)$$

где  $c_{\text{п0}}$  — концентрация полисахарида в добавляемой порции в процентах по массе,  $V_{\text{п}}$  — объем раствора полисахарида, при котором происходит коагуляция,  $V_{\text{золя}}$  — объем золя в пробирке.

Определение распределения частиц золей по размерам производилось методом динамического светорассеяния на автоматическом анализаторе частиц Delsanano CA53878 (Beckman Coulter, США), диапазон измерений от 0.6 нм до 30 мкм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

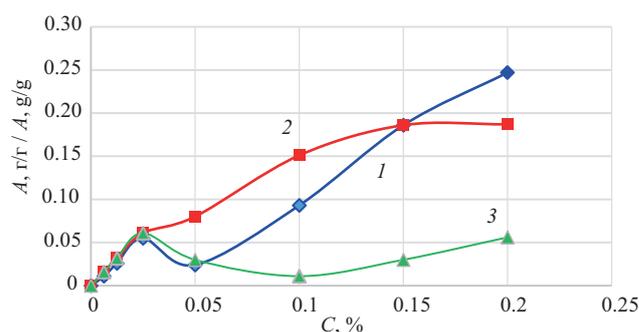
Путем потенциметрического титрования хитозана, переведенного в растворимую протонированную форму соляной кислотой, по методике [30] определили, что СД хитозана составила 77.28%. В работе [31] было показано, что параметры уравнения Марка–Куна–Хаувинка для хитозана зависят от его СД, и приведены графики зависимости констант  $k$  и  $\alpha$  от СД. По данным работы [31] были найдены значения указанных констант для СД 77.28%, которые использованы для расчета молекулярной массы хитозана по уравнению Марка–Куна–Хаувинка с применением данных капиллярной вискозиметрии.

Результаты определения молекулярных масс хитозана и водорастворимых полисахаридов, условия для их вискозиметрического определения, соответствующие значения констант уравнения Марка–Куна–Хаувинка, а также определенные значения характеристической вязкости их растворов представлены в табл. 1. С учетом СД макромолекула используемого хитозана содержит 4968 деацетилированных мономерных звеньев.

**Таблица 1.** Значения молекулярных масс, характеристической вязкости, параметров уравнения Марка–Куна–Хаувинка, а также условия определения и ссылки на соответствующие источники для хитозана и водорастворимых полисахаридов**Table 1.** Values of molecular weights, intrinsic viscosity, parameters of the Mark–Houwink equation, determination conditions, and references to relevant sources for chitosan and water-soluble polysaccharides

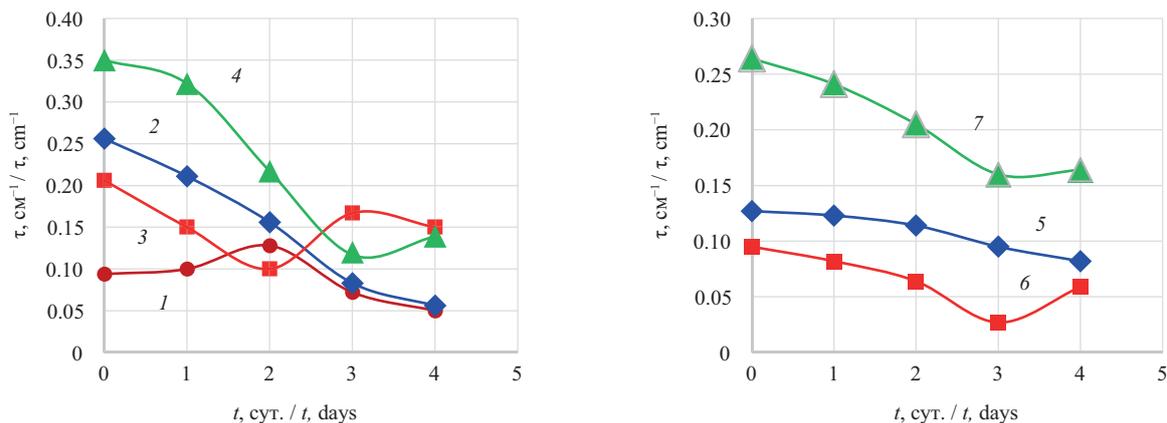
Полисахарид Polysaccharide	$k \cdot 10^5$ , мл/г $k \cdot 10^5$ , mL/g	$\alpha$	Условия Conditions	Источник Reference	Характеристическая вязкость $[\mu]$ , мл/г Intrinsic viscosity $[\mu]$ , mL/g	Молекулярная масса $M$ , кДа Molecular weight $M$ , kDa
Хитозан Chitosan	50	1.02	0.2 М $\text{CH}_3\text{COOH}/0.1$ М $\text{CH}_3\text{COONa}$ , $T = 30^\circ\text{C}$	[31]	660	1001.3
АН Sodium alginate (SA)	73	0.92	0.1 М $\text{NaCl}$ , $T = 25^\circ\text{C}$	[32]	300	103.5
к-Каррагинан к-Carrageenan	10	0.9	Дистиллированная вода, $T = 25^\circ\text{C}$ Distilled water, $T = 25^\circ\text{C}$	[33]	32	1308.7
Ксантан Xanthan	2.49	1.2454	0.01 М $\text{NaCl}$ $T = 25^\circ\text{C}$	[34]	785	771.4

Изотермы адсорбции (г/г) водорастворимых полисахаридов из их водных растворов на поверхности хитозана, обработанного раствором серной кислоты, полученные на основе обработки данных по капиллярной вискозиметрии приведены на рис. 3. При массовых концентрациях менее 0.05% относительная вязкость растворов исследуемых полисахаридов до адсорбции близка к единице, а после достижения адсорбционного равновесия достигает ее. Следовательно, при таких низких массовых концентрациях количество полисахаридов в растворе после достижения адсорбционного равновесия для всех трех полисахаридов остается незначительной для того, чтобы использовать данные вискозиметрии. При этом также можно допустить, что адсорбируется практически все их количество. При концентрации от 0.05% и выше по данным капиллярной вискозиметрии уже хорошо видны различия в адсорбции для разных водорастворимых полисахаридов. Как видно, во всем исследованном диапазоне концентраций на поверхности обработанного раствором серной кислоты хитозана хуже адсорбируется ксантан (рис. 3, кривая 3). До концентрации около 0.15% наиболее хорошо адсорбируется к-каррагинан, причем изотерму адсорбции для него можно отнести лэнгмюровскому типу (рис. 3, кривая 2). АН в основном адсорбируется хуже, чем к-каррагинан, но при концентрации выше 0.15% его адсорбция уже начинает превышать адсорбцию для к-каррагинана. Очевидно, что адсорбции к-каррагинана способствует не только электростатическое притяжение его полианионов к положительно заряженной поверхности, но и специфичное связывание сульфатных групп к-каррагинана

**Рис. 3.** Адсорбция полисахаридов на поверхности хитозана, обработанного разбавленным раствором серной кислоты (содержащего на поверхности CX): (1) АН; (2) к-каррагинан; (3) ксантан**Fig. 3.** Adsorption of polysaccharides on the surface of chitosan treated with a solution of sulfuric acid (containing ChS on the surface): (1) SA, (2) kappa-carrageenan, and (3) xanthan

на протонированных аминогруппах хитозана, как это происходит в случае анионов  $\text{SO}_4^{2-}$  (рис. 2).

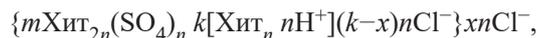
В результате реакции между хлоридом хитозаниа и сульфатом натрия (формула 2) образуется нерастворимый CX. В [22] было показано, что фактором, в наибольшей степени влияющим на скорость образования и характеристики CX, является мольное соотношение компонентов смеси  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{NH}_3^+$ . С уменьшением доли сульфат-ионов в исходном растворе снижается размер образующихся частиц и увеличивается их  $\xi$ -потенциал, что способствует повышению их устойчивости.



**Рис. 4.** Зависимость мутности золей CX от времени: (1) без добавки полисахаридов; (2) 0.025% АН; (3) 0.025% κ-каррагинана; (4) 0.025% ксантана; (5) 0.0125% АН; (6) 0.0125% κ-каррагинана; (7) 0.0125% ксантана

**Fig. 4.** Time dependencies of the turbidity of ChS sols (1) without the addition of polysaccharides and with the addition of (2) 0.025% SA; (3) 0.025% κ-carrageenan; (4) 0.025% xanthan; (5) 0.0125% SA; (6) 0.0125% κ-carrageenan; and (7) 0.0125% xanthan

Мицеллу гидрозоля CX, стабилизированного солянокислой солью хитозана, с положительно заряженной поверхностью можно представить в виде схематической общей формулы:



где Хит — деацетилированное звено хитозана (недеацетилированные фрагменты хитозана не учитываются),  $x$  – количество противоионов в диффузном слое.

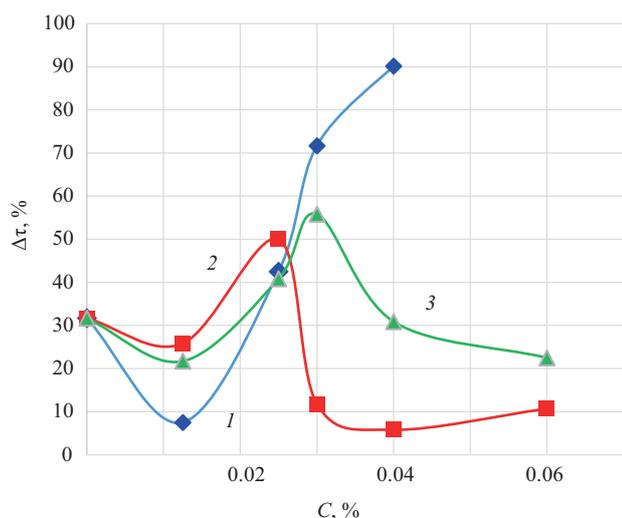
Потенциалопределяющими являются протонированные группы хитозана (поликатионы хитозания), а в качестве противоионов выступают хлорид-анионы.

Для каждого водорастворимого полисахарида были построены графики зависимости мутности золей от времени, содержащих различные массовые концентрации полисахаридов. Примеры таких графиков для золя без добавления полисахарида и для золей с полисахаридами, имеющими массовые концентрации 0.125% и 0.25%, приведены на рис. 4.

Видно, что с течением времени в некоторых случаях мог происходить не только рост мутности, но и ее падение. Согласно уравнению Рэлея,  $\tau \sim \nu V_{\text{ч}}^2$ , где  $\nu$  — численная концентрация частиц золя,  $V_{\text{ч}}$  — средний объем частицы. Это можно связать с тем, что в результате происходящей со временем коагуляции повышение мутности золя с ростом объема (размера) частиц и ее снижение при уменьшении численной концентрации золя проявляются совместно. С одной стороны, коагуляция способствует снижению численной концентрации частиц, что понижает оптическую плотность (мутность). Но, с другой стороны, чем крупнее агрегаты частиц, тем они сильнее рассеивают свет, что способствует повышению оптической плотности (мутности). Таким образом, в зависимости от преобладания первой или второй тенденции, мутность будет либо расти, либо падать.

Так, наиболее крупные агрегаты частиц хоть и рассеивают свет сильнее, но при этом они осаждаются на дно сосуда, тем самым выбывая из объема золя. Следовательно, в золе, помещаемом в кювету для измерения оптической плотности, они будут отсутствовать. Таким образом, в связи с неоднозначностью оценки устойчивости золей по абсолютным значениям оптической плотности (мутности), для характеристики устойчивости золей во времени использовались не абсолютные значения мутности, а ее относительные изменения в процентах по формуле (2). Чем сильнее изменяется мутность золя, тем его можно считать менее устойчивым. Относительное изменение мутности золей через 2 суток показано на рис. 5. Относительное изменение мутности золя без добавок полимеров для этого времени составляет 33%. Из рис. 5 видно, что при очень низких массовых концентрациях полимеров (менее 0.02%) происходит повышение устойчивости золей по сравнению с исходным золем. Снижение относительного изменения мутности при концентрации 0.0125% наблюдалось в случае добавок всех трех полисахаридов. Эти точки понижения относительного изменения мутности при концентрациях полисахаридов 0.0125% условно можно считать минимумом, но для более точного установления наличия минимума и его значения надо исследовать еще несколько точек в диапазоне концентраций менее 0.0125%. После концентрации 0.0125% относительное изменение мутности для ксантана и АН возрастает и, проходя через максимум, падает. При этом наибольшее снижение наблюдается для κ-каррагинана при его концентрации 0.04%. В этом случае мутность изменяется только на 4.9%, что близко к погрешности измерения оптической плотности (мутности) золя.

Таким образом, полимеры в некоторых диапазонах массовых концентраций способствуют меньшему



**Рис. 5.** Относительное изменение мутности золь через двое суток в присутствии разных массовых концентраций стабилизирующих полимеров: (1) АН; (2) κ-каррагинан; (3) ксантан

**Fig. 5.** Relative change in the turbidity of sols after two days in the presence of various weight concentrations of stabilizing polymers: (1) SA; (2) κ-carrageenan; and (3) xanthan

изменению мутности золя, и, соответственно, способствуют увеличению его агрегативной устойчивости. При этом кривые зависимости относительного изменения мутности во времени для золь с добавками разных полимеров имеют сходную форму кривых с областями понижения относительного изменения мутности и его максимумами. При очень малых концентрациях добавка полимера способствует устойчивости золя. С повышением концентрации устойчивость золь падает, проходя через минимум (который одновременно является максимумом относительного изменения мутности во времени), а затем снова растет. Вид зависимостей относительного изменения мутности от концентрации полисахаридов, показанных на рис. 5, можно объяснить взаимосвязью между количеством адсорбированного полисахарида и его способностью вызывать флокуляцию частиц. Все исследуемые полисахариды являются полиэлектролитами, несущими заряды, противоположный заряду поверхности частицы, следовательно, способствуют снижению толщины двойного электрического слоя мицелл и, соответственно, снижению устойчивости золя. При очень малых концентрациях водорастворимого полисахарида наблюдается понижение относительного изменения мутности, что свидетельствует о стабилизации частиц полисахаридами при их данных концентрациях. В данном случае вклад от стабилизации полисахаридами золь превышает их вклад в дестабилизацию за счет снижения толщины двойного электрического слоя мицелл. Наличие понижения с последующим возрастанием относительного

изменения мутности может быть объяснено тем, что вследствие малой степени заполнения поверхности частиц полисахаридами адсорбированные на одной частице макромолекулы могут адсорбироваться другими концами на поверхности другой частицы, связывая их по мостиковому механизму. Благодаря этому тенденция полисахаридов вызывать флокуляцию частиц начинает возрастать, компенсируя их стабилизирующую способность, а затем и преобладать над ней. Таким образом, после некоторого понижения рост концентрации полисахарида усиливает флокуляцию, и относительное изменение мутности растет, начиная превышать соответствующее значение для золя без добавки полисахаридов, и так достигается первый максимум. Затем наблюдается снижение относительного изменения мутности. Это можно связать с высокой степенью заполнения поверхности частиц адсорбированными макромолекулами. Поверхность частицы насыщается макромолекулами полимера, которые начинают противодействовать коагуляции частиц, вследствие чего постепенно начинает проявляться стабилизирующий эффект, что снижает флокуляцию. Далее, с повышением концентрации полисахаридов снова наблюдается постепенное повышение относительного изменения мутности. Это может быть объяснено тем, что, когда адсорбция полисахаридов на поверхности достаточно высока, их дестабилизирующее влияние на золь вследствие снижения толщины двойного электрического слоя мицелл начинает возрастать.

Вначале АН менее, чем два других полисахарида, способствует флокуляции. Это можно связать с тем, что он обладает значительно меньшей молекулярной массой (табл. 1), и, следовательно, размером макромолекул. Вследствие этого его способность связывать между собой частицы золя по мостиковому механизму меньше. Этим можно объяснить более глубокое понижение стабильности при концентрации 0.0125% в случае добавки АН.

Максимумы на кривых на рис. 5 для κ-каррагинана и ксантана наблюдаются соответственно при их концентрациях 0.025% и 0.03%, что может быть объяснено преобладанием при этих концентрациях флокуляции над стабилизирующим действием полимеров. При этом для κ-каррагинана, имеющего большую молекулярную массу, чем ксантан (табл. 1), этот максимум наступает при более низкой концентрации. В наибольшей степени стабилизация золя наблюдается при использовании добавки κ-каррагинана, который, как видно из рис. 3, в данном диапазоне концентраций адсорбируется на поверхности СХ сильнее двух других полимеров, а кроме того, имеет наибольшую молекулярную массу (табл. 1). Следовательно, на участке концентраций, когда стабилизация начинает преобладать над флокуляцией, κ-каррагинан оказывается наиболее эффективным стабилизатором вследствие его

более сильной адсорбции за счет наличия специфичных взаимодействий его сульфатных групп с протонированными аминогруппами хитозана. Благодаря этому, при адсорбции к-каррагинана на поверхности частиц золя создается более объемный и прочный структурно-механический барьер, и, следовательно, на данном участке ксантан заметно хуже стабилизирует золи во времени, чем к-каррагинан. Еще более низкую стабилизирующую способность при этом проявляет АН, который адсорбируется на СХ лучше, чем ксантан. Это можно объяснить более низкой молекулярной массой АН, а следовательно, меньшим проявлением для него структурно-механического фактора устойчивости. Как видно из рис. 5, кривая для АН очевидно приближается к максимуму только при концентрации выше 0.04%. Однако при более высокой концентрации в случае добавок АН (рис. 5, кривая 1) происходит осаждение. Как видно из рис. 3 адсорбция АН при этой концентрации близка к адсорбции ксантана, но значительно ниже, чем в случае к-каррагинана. Это можно объяснить тем, что структурно-механический барьер для АН, очевидно, выражен слабее вследствие его более низкой молекулярной массы.

При более высоких концентрациях стабилизирующая способность водорастворимых полисахаридов снова снижается за счет возрастания вклада нейтрализации положительного заряда поверхности частиц полисахаридными полиионами. При достаточно высоких концентрациях полисахаридные анионы вызывают быструю коагуляцию положительно заряженных частиц СХ, что в настоящей работе не рассматривается. Таким образом, несмотря на то, что использованные водорастворимые полисахариды могут вызывать коагуляцию частиц золя, существуют определенные области концентраций, в которых они проявляют стабилизирующую способность за счет структурно-механического фактора устойчивости. За счет адсорбции макромолекул полисахаридов вокруг частицы СХ создается защитная оболочка,

обладающая механической прочностью. Кроме того, эта защитная оболочка несет отрицательные заряды, что способствует отталкиванию между адсорбированными полианионами на разных частицах при столкновении последних. Таким образом, несмотря на понижение электростатического фактора устойчивости при добавлении в золь полисахаридов, при столкновении двух частиц СХ с адсорбированными на них полиионами, последние могут препятствовать коагуляции в силу указанных причин.

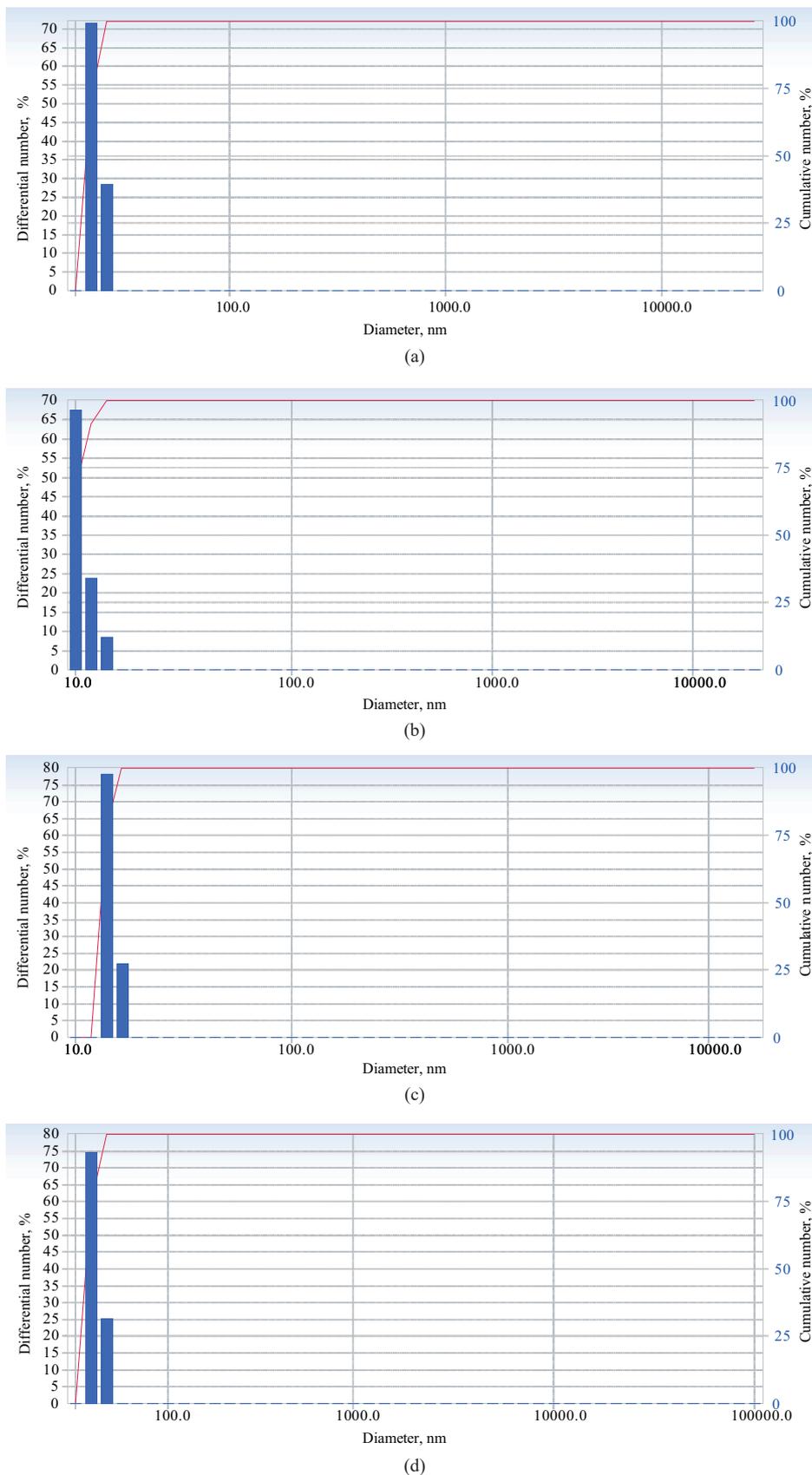
Методом динамического светорассеяния с помощью анализатора размера частиц DelsaNano C (Beckman Coulter, США) были измерены размеры частиц в золях, которые продемонстрировали наибольшую устойчивость во времени и золя без добавления полимера. Результаты для свежеприготовленных золей (время с момента приготовления около 1 ч) приведены в табл. 2. На гистограммах численного распределения частиц по размерам для всех золей наблюдается один пик с долей 65–75%, остальные пики, лежащие в субмикронной и микронной областях по численному распределению пренебрежимо малы (рис. 6). Как видно, средний размер частиц при добавлении в золи растворов с указанными концентрациями АН и к-каррагинана понижается, а при добавлении раствора ксантана повышается. Повышение дисперсности золя можно связать со стабилизирующим эффектом добавленных полисахаридов при данных концентрациях. При этом наблюдаемое некоторое повышение мутностей свежеприготовленных золей при добавлении к ним полимеров в случае к-каррагинана и АН (в соответствии с рис. 4) может быть объяснено увеличением численной концентрации частиц, более защищенных от коагуляции при добавлении полисахаридов.

При концентрации 0.0125% наименьший средний размер частиц (меньше размера частиц без добавки полисахаридов) наблюдается для АН, тогда как для ксантана он заметно больше. Это согласуется с приведенными выше соображениями, что при данной

**Таблица 2.** Значения средних размеров частиц золя с добавками различных полисахаридов

**Table 2.** Average particle sizes of sols with the addition of various polysaccharides

Состав золя Sol composition	Средний размер частиц, нм Average particle size, nm	Коэффициент вариации, % Coefficient of variation, %
Без добавок водорастворимых полимеров Without additives of water-soluble polymers	25	17
С добавкой 0.0125% АН With the addition of 0.0125% SA	11	23
С добавкой 0.04% к-каррагинан With the addition of 0.04% κ-carrageenan	15	30
С добавкой 0.0125% ксантана With the addition of 0.0125% xanthan	55	8



**Рис. 6.** Гистограммы численного распределения частиц по размерам для зелей CX: (а) без добавки полисахарида; (б) с добавкой 0.0125% АН; (с) с добавкой 0.04% κ-каррагинана; (д) с добавкой 0.0125% ксантана

**Fig. 6.** Histograms of the particle number size distributions for ChS sols (a) without the addition of polysaccharide and with the addition of (b) 0.0125% SA; (c) 0.04% κ-carrageenan; and (d) 0.0125% xanthan

концентрации АН в меньшей степени способствует флокуляции. Также можно отметить, что несмотря на то, что при добавлении ксантана происходит укрупнение частиц почти вдвое, золи с добавкой ксантана дольше сохраняют дисперсность, чем без нее (рис. 5). Это можно объяснить тем, что тенденция к стабилизации частиц ксантаном со временем начинает преобладать над тенденцией к способствованию флокуляции. При концентрации к-каррагинана 0.04% размер частиц меньше размера частиц без добавки полисахаридов и близок к размеру частиц при добавке 0.0125% АН.

Графики зависимостей мутности растворов от количества добавленных электролитов приведены на рис. 7 и 8. Хлорид натрия по отношению к СХ является индифферентным электролитом, поэтому он не влияет на заряд и электрический потенциал поверхности частицы, а только сжимает двойной электрический слой, способствуя концентрационной коагуляции. Коагуляция наступает при добавлении 0.1 мл 3М раствора хлорида натрия к 5 мл золя.

Сульфат натрия по отношению к СХ является неиндифферентным электролитом, т.к. способен связывать потенциалопределяющие поликатионы хитозана, изменяя тем самым заряд поверхности. Сначала при добавлении  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  происходит снижение заряда поверхности вследствие взаимодействия сульфат-анионов с потенциалопределяющими поликатионами хитозана. При добавлении 1.75 мл 0.5М сульфата натрия к 10 мл золя наблюдается резкий рост мутности, что говорит о достижении порога коагуляции. В области II на рис. 8 происходит быстрая коагуляция золя. При добавлении 3 мл электролита происходит снижение мутности и появления новой области устойчивости золя (рис. 8, область III). Это объясняется достижением точки эквивалентности, когда электролит перезаряжает поверхность мицеллы, делая ее отрицательно заряженной, тем самым оказывая стабилизирующий эффект. Затем при добавлении сульфата натрия мутность золя снова начинает повышаться и возникает новая область коагуляции (рис. 8, область IV). Это связано со снижением толщины двойного электрического слоя при повышении концентрации противоионов, которыми теперь являются ионы натрия. Такой вид зависимости мутности от объема добавляемого электролита характерен для случая добавления к золю неиндифферентного электролита, несущего неиндифферентные ионы, заряженные противоположно потенциалопределяющим ионам, что доказывает, что поверхность получаемых зольей заряжена положительно.

Для коллоидной защиты золя СХ от коагуляции электролитами были взяты полимеры, показавшие себя как наиболее оптимальные стабилизаторы — АН и к-каррагинан.

Эти полисахариды защищают золь от коагуляции под воздействием хлорида натрия (рис. 9) и не эффективны против воздействия сульфата натрия

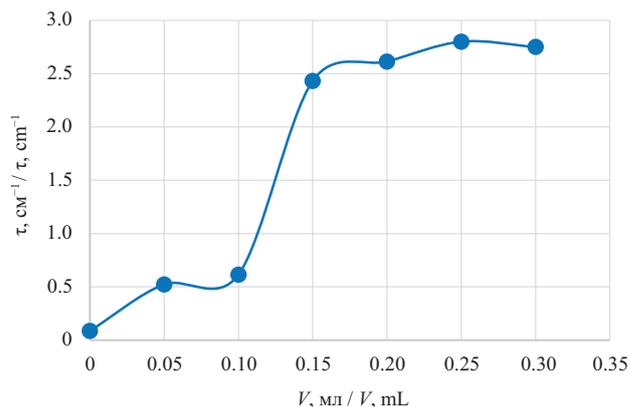


Рис. 7. Зависимость мутности золя СХ от объема добавленного раствора NaCl

Fig. 7. Dependence of the turbidity of the ChS sol on the volume of the added NaCl solution

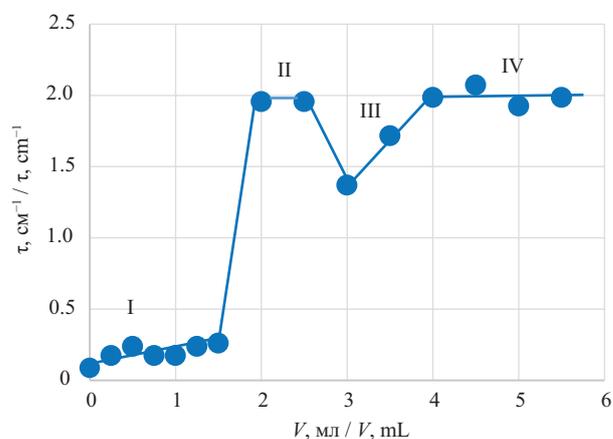


Рис. 8. Зависимость мутности золя СХ от объема добавленного раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Fig. 8. Dependence of the turbidity of the ChS sol on the volume of the added  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution

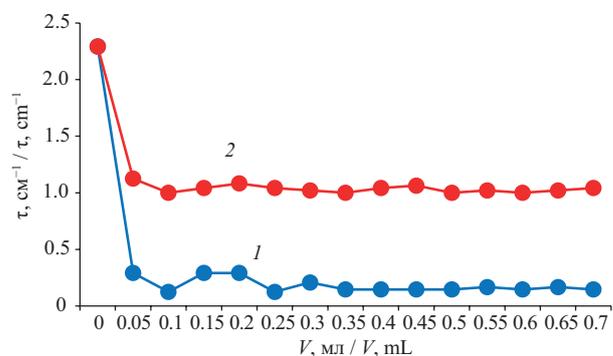
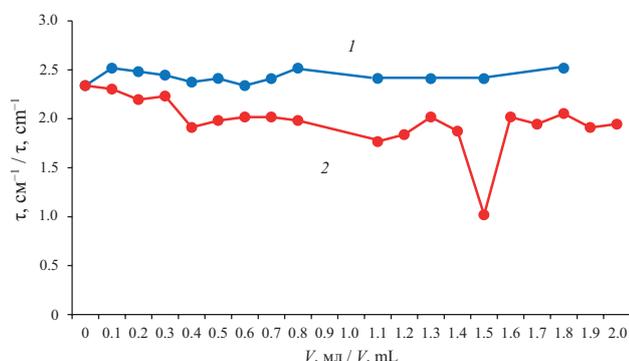


Рис. 9. Зависимость мутности золя СХ от объема добавленных растворов АН (1) и к-каррагинана (2) в присутствии NaCl, достаточного для коагуляции

Fig. 9. Dependence of the turbidity of the ChS sol on the volume of added solution of (1) SA and (2) κ-carrageenan in the presence of NaCl sufficient for coagulation

(рис. 10). Снижение мутности примерно вдвое в одной из точек на кривой 2 (рис. 10), видимо, вызвано тем, что к-каррагинан, молекулы которого имеют больший электрический заряд, при данном своем количестве перезаряжает поверхность. Тем не менее, этого стабилизирующего эффекта недостаточно для предотвращения коагуляции.



**Рис. 10.** Зависимость мутности золя СХ от объема добавленных растворов АН (1) и к-каррагинана (2) в присутствии  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , достаточного для коагуляции

**Fig. 10.** Dependence of the turbidity of the ChS sol on the volume of added solution of (1) SA and (2) k-carrageenan in the presence of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sufficient for coagulation

По формуле (4) был проведен расчет порогов коагуляции золей электролитами, а по формуле (5) — защитных чисел для полисахаридов. Результаты приведены в табл. 3. Порог коагуляции индифферентным электролитом в 9.3 раза превышает порог коагуляции неиндифферентным. Защитное число от индифферентного электролита в 4.8 раз ниже для АН, чем для к-каррагинана. При этом защитные числа для обоих указанных полисахаридов значительно

ниже концентраций, при которых в соответствии с рис. 5 наблюдаются минимальные относительные изменения мутности золей во времени (их максимальной устойчивости во времени). Следовательно, такие концентрации АН и к-каррагинана также обеспечивают и их эффективную защиту от хлорида натрия.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика получения гидрозоля СХ с положительным зарядом частиц. Было показано, что добавление полисахаридов при определенных концентрациях способствует повышению устойчивости золей. Для объяснения механизмов стабилизации золей полисахаридами были использованы экспериментальные данные по адсорбции этих полисахаридов на поверхности СХ, полученные на основе данных капиллярной вискозиметрии. При этом в наибольшем диапазоне концентраций адсорбируется наиболее сильно к-каррагинан, а менее всего ксантан. Более сильную адсорбцию к-каррагинана можно связать со специфичным связыванием сульфатных групп поверхностью СХ.

По экспериментальным данным относительного изменения мутности во времени, имеющего сложный характер с экстремумами, было предположено, что имеет место преобладание способности исследуемых полисахаридов либо стабилизировать, либо дестабилизировать золь согласно степени заполнения поверхности частиц макромолекулами полисахаридов, зависящей от их концентрации. При этом стабилизация золей полисахаридами обеспечивается структурно-механическим фактором устойчивости.

Наибольшей устойчивостью во времени обладают золи с добавками 0.0125% АН и к-каррагинана

**Таблица 3.** Пороги коагуляции золей СХ хлоридом и сульфатом натрия и защитные числа полисахаридов от коагуляции золей СХ этими электролитами

**Table 3.** Coagulation thresholds of ChS sols with sodium chloride and sodium sulfate, and the protective numbers of polysaccharides against the coagulation of ChS sols with these electrolytes

Электролит, вызывающий коагуляцию Electrolyte causing coagulation	Порог коагуляции, мМ Coagulation threshold, mM	Стабилизатор Stabilizer	Защитное число, % Protective number, %
NaCl	73	АН SA	$6.1 \cdot 10^{-5}$
NaCl		к-Каррагинан k-Carrageenan	$2.9 \cdot 10^{-4}$
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	7.88	АН SA	Не защищает Does not protect
$\text{Na}_2\text{SO}_4$		к-Каррагинан k-Carrageenan	Не защищает Does not protect

в диапазоне 0.04%. В первом случае это может быть объяснено более низкой молекулярной массой АН, что менее способствует флокуляции частиц золя при более низких концентрациях полисахарида. Во втором случае, при более высокой концентрации полисахарида, это может быть следствием лучшей адсорбции к-каррагинана, а также его более высокой молекулярной массы, что вносит больший вклад в структурно-механический фактор устойчивости.

к-Каррагинан и АН защищают золь от коагуляции индифферентным электролитом (NaCl) при всех использованных количествах полисахаридов. В то же время, при тех же количествах полисахаридов, защиты от коагуляции неиндифферентным электролитом (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) не наблюдалось. Защитное число от коагуляции хлоридом натрия ниже для АН, чем для к-каррагинана.

По результатам работы можно сделать вывод, что АН и к-каррагинан могут использоваться как эффективные стабилизаторы гидрозолей СХ во времени и для его защиты от хлорида натрия.

## Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта государственного задания Российской Федерации № FSFZ-2023-0003. Авторы выражают благодарность доктору химических наук, профессору Н.А. Яштулову, заведующему кафедрой

наноразмерных систем и поверхностных явлений им. С.С. Воюцкого МИРЭА — Российского технологического университета.

## Acknowledgments

The work was carried out within the framework of the State Task of the Russian Federation No. FSFZ-2023-0003. The authors thank Doctor of Chemical Sciences, Professor N.A. Yashtulov, Head of the S.S. Voyutsky Department of Nanoscale Systems and Surface Phenomena at the MIREA — Russian Technological University.

## Вклад авторов

**В.С. Ерасов** — идея исследования, получение и обработка экспериментальных данных, анализ результатов, написание текста статьи.

**Ю.О. Мальцева** — получение и обработка экспериментальных данных.

## Authors' contributions

**V.S. Erasov** — idea of the study, acquisition and processing of experimental data, analysis of results, and writing the text of the article.

**Yu.O. Maltseva** — obtaining and processing experimental data.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare no conflict of interest.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Варламов В.П., Ильина А.В., Шагдарова Б.Ц., Луньков А.П., Мысякина И.С. Хитин/хитозан и его производные: фундаментальные и прикладные аспекты. *Успехи биологической химии*. 2020;60:317–368.
2. Скрыбин К.Г., Михайлов С.Н., Варламов В.П. (ред.). *Хитозан*. М.: Центр «Биоинженерия» РАН; 2013. 591 с. ISBN 978-5-4253-0596-1
3. Самуйленко А.Я. (ред.). *Биологически активные вещества (хитозан и его производные)*. Краснодар: КубГАУ; 2018. 329 с. ISBN 978-5-00097-319-6
4. Хвостов М.В., Толстикова Т.Г., Борисов С.А., Дущкин А.В. Применение природных полисахаридов в фармацевтике. *Биоорганическая химия*. 2019;45(6):563–575. <https://doi.org/10.1134/S0132342319060241>
5. Garg U., Chauhan S., Nagaich U., Jain N. Current advances in chitosan nanoparticles based drug delivery and targeting. *Adv. Pharm. Bull.* 2019;9(2):195–204. <https://doi.org/10.15171/apb.2019.023>
6. Li J., Cai Ch., Li J., Li J., Sun T., Wang L., Wu H., Yu G. Chitosan-based nanomaterials for drug delivery. *Molecules*. 2018;23(10):2661. <https://doi.org/10.3390/molecules23102661>
7. Bemkop-Schnürch A., Dünnhaupt S. Chitosan-based drug delivery systems. *Europ. J. Pharm. Biopharm.* 2012;81(3):463–469. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2012.04.007>

## REFERENCES

1. Varlamov V.P., Il'ina A.V., Shagdarova B.T., *et al.* Chitin/chitosan and its derivatives: Fundamental problems and practical approaches. *Biochemistry Moscow*. 2020; 85(Suppl. 1):154–176. <https://doi.org/10.1134/S0006297920140084> [Original Russian Text: Varlamov V.P., Il'ina A.V., Shagdarova B.Ts., Lun'kov A.P., Mysyakina I.S. Chitin/chitosan and its derivatives: Fundamental problems and practical approaches. *Uspekhi Biologicheskoi Khimii*. 2020;60:317–368 (in Russ.).]
2. Skryabin K.G., Mihajlov S.N., Varlamov V.P. (Eds.). *Khitozan (Chitosan)*. Moscow: Bioinzheneriya; 2013. 591 p. (in Russ.). ISBN 978-5-4253-0596-1
3. Samujlenko A.Ya. (Ed.). *Biologicheski aktivnye veshchestva (khitozan i ego proizvodnye) (Biologically active substances (Chitosan and its derivatives))*. Krasnodar: KubGAU; 2018. 329 p. (in Russ.). ISBN 978-5-00097-319-6
4. Khvostov M.V., Tolstikova T.G., Borisov S.A., Dushkin A.V. Application of natural polysaccharides in pharmaceuticals. *Russ. J. Bioorg. Chem.* 2019; 45(6):438–450. <https://doi.org/10.1134/S1068162019060219> [Original Russian Text: Khvostov M.V., Tolstikova T.G., Borisov S.A., Dushkin A.V. Application of natural polysaccharides in pharmaceuticals. *Bioorganicheskaya Khimiya*. 2019;45(6): 563–575 (in Russ.). <https://doi.org/10.1134/S0132342319060241>]

8. Hasnain M.S., Sarwar B., Nayak A.K. (Eds.). *Chitosan in drug delivery*. USA: Academic Press (Elsevier); 2021. 556 p. ISBN 978 0128-1933-65
9. Parhi R. Drug delivery applications of chitin and chitosan: a review. *Environ. Chem. Lett.* 2020;18(2):577–594. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-00963-5>
10. Mikušová V., Mikuš P. Advances in chitosan-based nanoparticles for drug delivery. *Int. J. Mol. Sci.* 2021;22(17):9652. <https://doi.org/10.3390/ijms22179652>
11. Ghosh R., Mondal S., Mukherjee D., Adhikari A., Saleh A.A., Alsantali I., Khder A.S., Altass H.M., Moussa Z., Das R., Bhattacharyya M., Pal S.K. Oral drug delivery using a polymeric nanocarrier: chitosan nanoparticles in the delivery of rifampicin. *Mater. Adv.* 2022;3(11):4622–4628. <https://doi.org/10.1039/D2MA00295G>
12. Radha D., Lal J.S., Devaky K.S. Chitosan-based films in drug delivery applications. *Starch-Starke.* 2022;74(7–8):2100237. <https://doi.org/10.1002/star.202100237>
13. Herdiana Y., Wathoni N., Shamsuddin Sh., Muchtaridi M. Drug release study of the chitosan-based nanoparticles. *Heliyon.* 2022;8(1):e08674. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e08674>
14. Лай А.К.-Т., Хуссейн Ф., Дафди Х. (ред.). *Нано- и биоконпозиты*: пер. с англ. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний; 2020. 390 с. ISBN 978 00101-727-1
15. Munawar A.M., Syeda J.T.M., Wasan K.M., Wasan E.K. An overview of chitosan nanoparticles and its application in non-parenteral drug delivery. *Pharmaceutics.* 2017;9(4):53. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics9040053>
16. Азимов Ж.Т., Оксенгендлер Б.Л., Тураева Н.Н., Рашидова С.Ш. Влияние строения биополимера хитозана на его бактерицидную активность. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А.* 2013;55(2):165–169. <https://doi.org/10.7868/S0507547513020025>
17. Критченков А.С., Анрановић С., Скорик Ю.А. Хитозан и его производные: векторы в генной терапии. *Успехи химии.* 2017;86(3):231–239.
18. Повернов П.А., Шибряева Л.С., Люсова Л.Р., Попов А.А. Современные полимерные композиционные материалы для костной хирургии: проблемы и перспективы. *Тонкие химические технологии.* 2022;17(6):514–536. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-6-514-536>
19. Лыкошин Д.Д., Зайцев В.В., Костромина М.А., Есипов Р.С. Остеопластические материалы нового поколения на основе биологических и синтетических матриц. *Тонкие химические технологии.* 2021;16(1):36–54. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-1-36-54>
20. Игнатъева П.Е., Жаворонок Е.С., Легонькова О.А., Кедик С.А. Композиции на основе водных растворов хитозана и глутарового альдегида для эмболизации кровеносных сосудов. *Тонкие химические технологии.* 2019;14(1):25–31. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-1-25-31>
21. Al-Remawi M.M. Properties of chitosan nanoparticles formed using sulfate anions as crosslinking bridges. *Am. J. Applied Sci.* 2012;9(7):1091–1100. <https://doi.org/10.3844/AJASSP.2012.1091.1100>
22. Мезина Е.А., Липатова И.М. Исследование процесса образования дисперсной фазы в смешанных растворах хитозана и сульфата магния. *Журнал прикладной химии.* 2014;87(6):821–827.
23. Мезина Е.А., Липатова И.М. Влияние пероксидной деполимеризации хитозана на свойства получаемых из него хитозан-сульфатных наночастиц. *Журнал прикладной химии.* 2015;88(10):1390–1395.
5. Garg U., Chauhan S., Nagaich U., Jain N. Current advances in chitosan nanoparticles based drug delivery and targeting. *Adv. Pharm. Bull.* 2019;9(2):195–204. <https://doi.org/10.15171/apb.2019.023>
6. Li J., Cai Ch., Li J., Li J., Sun T., Wang L., Wu H., Yu G. Chitosan-Based Nanomaterials for Drug Delivery. *Molecules.* 2018;23(10):2661. <https://doi.org/10.3390/molecules23102661>
7. Bernkop-Schnürch A., Dünnhaupt S. Chitosan-based drug delivery systems. *Europ. J. Pharm. Biopharm.* 2012;81(3):463–469. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2012.04.007>
8. Hasnain M.S., Sarwar B., Nayak A.K. (Eds.). *Chitosan in Drug Delivery*. USA: Academic Press (Elsevier); 2021. 556 p. ISBN 978 0128-1933-65
9. Parhi R. Drug delivery applications of chitin and chitosan: a review. *Environ. Chem. Lett.* 2020;18(2):577–594. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-00963-5>
10. Mikušová V., Mikuš P. Advances in chitosan-based nanoparticles for drug delivery. *Int. J. Mol. Sci.* 2021;22(17):9652. <https://doi.org/10.3390/ijms22179652>
11. Ghosh R., Mondal S., Mukherjee D., Adhikari A., Saleh A.A., Alsantali I., Khder A.S., Altass H.M., Moussa Z., Das R., Bhattacharyya M., Pal S.K. Oral drug delivery using a polymeric nanocarrier: chitosan nanoparticles in the delivery of rifampicin. *Mater. Adv.* 2022;3(11):4622–4628. <https://doi.org/10.1039/D2MA00295G>
12. Radha D., Lal J.S., Devaky K.S. Chitosan-based films in drug delivery applications. *Starch-Starke.* 2022;74(7–8):2100237. <https://doi.org/10.1002/star.202100237>
13. Herdiana Y., Wathoni N., Shamsuddin Sh., Muchtaridi M. Drug release study of the chitosan-based nanoparticles. *Heliyon.* 2022;8(1):e08674. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e08674>
14. Lau A. K.-T., Hussain F., Dafdie H. (Eds.). *Nano- i biokompozity (Nano- and Biocomposites)*: transl. from Engl. Moscow: BINOM. Laboratoriya znanii; 2020. 390 p. (in Russ.). ISBN 978-00101-727-1 [Lau A.K.-T., Hussain F., Dafdie H. (Eds.). *Nano- and Biocomposites*. Boca Raton: CRC Press; 2010. 408 p.]
15. Munawar A.M., Syeda J.T.M., Wasan K.M., Wasan E.K. An overview of chitosan nanoparticles and its application in non-parenteral drug delivery. *Pharmaceutics.* 2017;9(4):53. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics9040053>
16. Azimov Zh.T., Oksengendler B.L., Turaeva N.N., et al. Effect of the structure of the biopolymer chitosan on its bactericidal activity. *Polym. Sci. Ser. A.* 2013;55(2):98–101. <https://doi.org/10.1134/S0965545X13020028> [Original Russian Text: Azimov Zh.T., Oksengendler B.L., Turaeva N.N., Rashidova S.Sh. Effect of the structure of the biopolymer chitosan on its bactericidal activity. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya. Ser. A.* 2013;55(2):165–101 (in Russ.). <https://doi.org/10.7868/S0507547513020025>]
17. Kritchenkov A.S., Andranovitš S., Skorik Yu.A. Chitosan and its derivatives: vectors in gene therapy. *Russ. Chem. Rev.* 2017;86(3):231–239. <https://doi.org/10.1070/rcr4636> [Original Russian Text: Kritchenkov A.S., Andranovitš S., Skorik Yu.A. Chitosan and its derivatives: vectors in gene therapy. *Uspekhi Khimii.* 2017;86(3):231–239 (in Russ.).]
18. Povernov P.A., Shibryaeva L.S., Lusova L.R., Popov A.A. Modern polymer composite materials for bone surgery: Problems and prospects. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2022;17(6):514–536 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-6-514-536>

24. Гордиенко М.Г., Сомов Т.Н., Юсупова Ю.С., Чупкикова Н.И., Меньшуткина Н.В. Получение микрочастиц из биodeградируемых природных и синтетических полимеров для применения их в области регенеративной медицины. *Тонкие химические технологии*. 2015;10(5):66–76.
25. Zhang C., Zhang H., Li R., Xing Y. Morphology and adsorption properties of chitosan sulfate salt microspheres prepared by a microwave-assisted method. *RSC Adv.* 2017;7(76): 48189–48198. <https://doi.org/10.1039/C7RA09867G>
26. Апрытина К.В., Мочалова А.Е., Грачева Т.А., Кузьмичева Т.А., Смирнова О.Н., Смирнова Л.А. Влияние молекулярной массы хитозана на размерные характеристики наночастиц серебра. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б.* 2015;57(2):154–158. <https://doi.org/10.7868/S2308113915020011>
27. Тюкова И.С., Сафронов А.П., Котельникова А.П., Аглакова Д.Ю. Роль электростатического и стерического механизмов стабилизации хитозаном золь наночастиц оксида железа. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А.* 2014;56(4): 419–426. <https://doi.org/10.7868/S2308112014040178>
28. Бочек А.М., Вохидова Н.Р., Сапрыкина Н.Н., Ашуруп Н.Ш., Югай С.М., Рашидова С.Ш. Свойства растворов смесей хитозана с наночастицами кобальта и композитных пленок на их основе. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А.* 2015;57(4):354–360. <https://doi.org/10.7868/S2308112015040033>
29. Wilson B.K., Prud'homme R.K. Processing chitosan for preparing chitosan-functionalized nanoparticles by polyelectrolyte adsorption. *Langmuir*. 2021;37(28):8517–8524. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c00990>
30. Czechowska-Biskup R., Jarosińska D., Rokita B., et al. Determination of degree of deacetylation of chitosan – Comparison of methods. *Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives*. 2012;17:5–20.
31. Wang W., Bo Sh., Li S., Qin W. Determination of the Mark–Houwink equation for chitosans with different degrees of deacetylation. *Int. J. Biol. Macromol.* 1991;13(5):281–285. [https://doi.org/10.1016/0141-8130\(91\)90027-R](https://doi.org/10.1016/0141-8130(91)90027-R)
32. Belalia F., Djelali N.-E. Rheological properties of sodium alginate solutions. *Revue Roumaine de Chimie*. 2014;59(2):135–145.
33. Distantina S., Wiratni, Fahrurrozi M., Rochmadi. Carrageenan properties extracted from *Eucheuma cottonii*, Indonesia. *Int. J. Chem. Mol. Eng.* 2011;5(6):501–505.
34. Masuelli M.A. Mark–Houwink parameters for aqueous-soluble polymers and biopolymers at various temperatures. *J. Polymer Biopolymer Phys. Chem.* 2014;2(2):37–43. <https://doi.org/10.12691/jpbpc-2-2-2>
19. Lykoshin D.D., Zaitsev V.V., Kostromina M.A., Esipov R.S. New-generation osteoplastic materials based on biological and synthetic matrices. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2021;16(1):36–54 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-1-36-54>
20. Ignatieva P.E., Zhavoronok E.S., Legonkova O.A., Kedik S.A. Compositions based on aqueous solutions of chitosan and glutar aldehyde for embolization of blood vessels. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2019;14(1):25–31 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-1-25-31>
21. Al-Remawi M.M. Properties of Chitosan Nanoparticles Formed Using Sulfate Anions as Crosslinking Bridges. *Am. J. Applied Sci.* 2012;9(7):1091–1100. <https://doi.org/10.3844/AJASSP.2012.1091.1100>
22. Mezina E.A., Lipatova I.M. Formation of the dispersed phase in mixed solutions of chitosan and magnesium sulfate. *Russ. J. Appl. Chem.* 2014;87(6):830–835. <https://doi.org/10.1134/S1070427214060275> [Original Russian Text: Mezina E.A., Lipatova I.M. Formation of the dispersed phase in mixed solutions of chitosan and magnesium sulfate. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*. 2014;87(6):821–827 (in Russ.).]
23. Mezina E.A., Lipatova I.M. Effect of peroxide depolymerization of chitosan on properties of chitosan sulfate particles produced from this substance. *Russ. J. Appl. Chem.* 2015;88(10):1576–1581. <https://doi.org/10.1134/S1070427215100031> [Original Russian Text: Mezina E.A., Lipatova I.M. Effect of peroxide depolymerization of chitosan on properties of chitosan sulfate particles produced from this substance. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*. 2015;88(10):1390–1395 (in Russ.).]
24. Gordienko M.G., Somov T.N., Yusupova Y.S., Chupikova N.I., Menshutina N.V. Preparation of spherical microparticles from biodegradable natural and synthetic polymers for their application in regenerative medicine. *Fine Chem. Technol.* 2015;10(5):66–76 (in Russ.).
25. Zhang C., Zhang H., Li R., Xing Y. Morphology and adsorption properties of chitosan sulfate salt microspheres prepared by a microwave-assisted method. *RSC Adv.* 2017;7(76): 48189–48198. <https://doi.org/10.1039/C7RA09867G>
26. Апрытина К.В., Мочалова А.Е., Грачева Т.А., et al. Influence of the molecular mass of chitosan on the dimensional characteristics of silver nanoparticles. *Polymer Sci. Ser. B.* 2015;57(2):145–149. <https://doi.org/10.1134/S1560090415020013> [Original Russian Text: Апрытина К.В., Мочалова А.Е., Грачева Т.А., Кузьмичева Т.А., Смирнова Л.А., Смирнова О.Н. Influence of the molecular mass of chitosan on the dimensional characteristics of silver nanoparticles. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya. Ser. B.* 2015;57(2):154–1158 (in Russ.). <https://doi.org/10.7868/S2308113915020011>]
27. Tyukova I.S., Safronov A.P., Kotel'nikova A.P., et al. Electrostatic and steric mechanisms of iron oxide nanoparticle sol stabilization by chitosan. *Polymer Sci. Ser. A.* 2014;56(4):498–504. <https://doi.org/10.1134/S0965545X14040178> [Original Russian Text: Tyukova I.S., Safronov A.P., Kotel'nikova A.P., Agalakova D.Yu. Electrostatic and steric mechanisms of iron oxide nanoparticle sol stabilization by chitosan. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya. Ser. A.* 2014;56(4):419–426 (in Russ.). <https://doi.org/10.7868/S2308112014040178>]
28. Bocek A.M., Vokhidova N., Saprykina N.N., et al. The properties of chitosan-cobalt nanoparticle solutions and related composite films. *Polymer Sci. Ser. A.* 2015;57(4): 460–466. <https://doi.org/10.1134/S0965545X15040033>

- [Original Russian Text: Bochek A.M., Vokhidova N., Saprykina N.N., Ashurov N.S., Yugai S.M., Rashidova S.S. The properties of chitosan-cobalt nanoparticle solutions and related composite films. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya. Ser. A.* 2015;57(4):354–360 (in Russ.). <https://doi.org/10.7868/S2308112015040033>]
29. Wilson B.K., Prud'homme R.K. Processing Chitosan for Preparing Chitosan-Functionalized Nanoparticles by Polyelectrolyte Adsorption. *Langmuir.* 2021;37(28):8517–8524. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c00990>
  30. Czechowska-Biskup R., Jarosińska D., Rokita B., *et al.* Determination of degree of deacetylation of chitosan – Comparison of methods. *Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives.* 2012;17:5–20.
  31. Wang W., Bo Sh., Li S., Qin W. Determination of the Mark–Houwink equation for chitosans with different degrees of deacetylation. *Int. J. Biol. Macromol.* 1991;13(5):281–285. [https://doi.org/10.1016/0141-8130\(91\)90027-R](https://doi.org/10.1016/0141-8130(91)90027-R)
  32. Belalia F., Djelali N.-E. Rheological properties of sodium alginate solutions. *Revue Roumaine de Chimie.* 2014;59(2):135–145.
  33. Distantina S., Wiratni, Fahrurrozi M., Rochmadi. Carrageenan properties extracted from *Eucheuma cottonii*, Indonesia. *Int. J. Chem. Mol. Eng.* 2011;5(6):501–505.
  34. Masuelli M.A. Mark–Houwink parameters for aqueous-soluble polymers and biopolymers at various temperatures. *J. Polymer Biopolymer Phys. Chem.* 2014;2(2):37–43. <https://doi.org/10.12691/jpbpc-2-2-2>

## Об авторах

**Ерасов Вадим Сергеевич**, к.х.н., старший преподаватель, кафедра наноразмерных систем и поверхностных явлений им. С.С. Воюцкого, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: vadim.ersv@yandex.ru. Scopus Author ID 57484351900, SPIN-код РИНЦ 1268-2737, <https://orcid.org/0000-0003-2501-759X>

**Мальцева Юлия Олеговна**, студент, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: uliaxmaltseva@mail.ru

## About the authors

**Vadim S. Erasov**, Cand. Sci. (Eng.), Senior Lecturer, S.S. Voyutsky Department of Nanoscale Systems and Surface Phenomena, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: vadim.ersv@yandex.ru. Scopus Author ID 57484351900, RSCI SPIN-code 1268-2737, <https://orcid.org/0000-0003-2501-759X>

**Yuliya O. Mal'tseva**, Student, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: uliaxmaltseva@mail.ru

УДК 547.466:543.544

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-2-127-138>



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

## One-pot определение аминокислот в лекарственных препаратах методом предколоночной дериватизации с фенилизотиоцианатом

П.А. Калмыков<sup>1</sup>, Т.П. Кустова<sup>2</sup>✉, С.О. Кустов<sup>1,2</sup>,  
П.С. Шестаковская<sup>1,2</sup>, Т.Р. Азметов<sup>1</sup>, А.А. Калмыкова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Генериум, пос. Вольгинский, Владимирская область, 601125 Россия

<sup>2</sup> Ивановский государственный университет, Иваново, 153025 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: [kustovatp@ivanovo.ac.ru](mailto:kustovatp@ivanovo.ac.ru)

### Аннотация

**Цели.** Разработать новую методику определения аминокислот в лекарственных препаратах методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ) с предколоночной дериватизацией фенилизотиоцианатом (ФИТЦ) с применением *one-pot* пробоподготовки.

**Методы.** Исходные стандартные растворы аминокислот готовили методом навесок с последующим растворением в воде, после чего готовили рабочие растворы: стандартный, испытуемый и холостой, путем разведения в 20 мМ соляной кислоте. Дальнейшая пробоподготовка осуществлялась в полипропиленовых пробирках Safe-lock (Eppendorf) в реакционном буфере, содержащем подвижную фазу А, ацетонитрил и триэтиламин в соотношении 85 : 10 : 5 с окрашиванием 5% раствором ФИТЦ в ацетонитриле. После тщательного перемешивания в течение 3–5 мин на вортексе пробирки выдерживали в твердотельном термостате с термоизоляционной крышкой в течение 2 ч. Далее пробы охлаждали в течение 10 мин, центрифугировали в течение 1 мин при 13000 об/мин. Надосадочную жидкость переносили в вials и проводили разделение смеси аминокислот методом ОФ ВЭЖХ с использованием в качестве неподвижной фазы гидрофобного силикагеля с привитыми группами C18. Количественное определение дериватов аминокислот проводили с применением диодно-матричного детектора.

**Результаты.** Разработана и валидирована новая методика разделения и определения аминокислот в лекарственных препаратах, позволяющая на основе простой *one-pot* пробоподготовки с использованием доступных реактивов и оборудования проводить исследования без использования коммерческих наборов, например AccQ×Tag Ultra Derivatization Kit, США. На примере анализа смесей гистидина и глицина показано, что при использовании двух подвижных фаз удается достичь приемлемого разделения дериватов аминокислот в градиентном режиме в течение 20 мин со скоростью потока 1.0 мл/мин. Приготовленные по новой методике пробы продемонстрировали высокую стабильность в применении и хранении. Предложен состав подвижных фаз А и Б, состоящий из 10 мМ ацетатного буфера с рН 3.5 и 80% раствора ацетонитрила. Валидация разработанной методики при анализе лекарственного препарата Иннонафактор<sup>®</sup>, содержащего в качестве вспомогательных веществ глицин и гистидин, продемонстрировала высокую сходимость результатов количественного определения данных аминокислот.

**Выводы.** Новая методика определения аминокислот в лекарственных препаратах методом ОФ ВЭЖХ с предколоночной дериватизацией ФИТЦ обладает широким диапазоном применения, имеет ряд преимуществ по сравнению с импортными коммерческими наборами для определения аминокислот: низкую стоимость реактивов и материалов, высокую точность и повторяемость, в связи с чем она может быть рекомендована к использованию в лабораториях контроля качества фармацевтических предприятий.

### Ключевые слова

аминокислоты, глицин, гистидин, ОФ ВЭЖХ, предколоночная дериватизация, ФИТЦ (фенилизотиоцианат), контроль качества лекарственных средств

Поступила: 29.08.2023

Доработана: 07.11.2023

Принята в печать: 06.03.2024

## Для цитирования

Калмыков П.А., Кустова Т.П., Кустов С.О., Шестаковская П.С., Азметов Т.Р., Калмыкова А.А. One-pot определение аминокислот в лекарственных препаратах методом предколоночной дериватизации с фенилизотиоцианатом. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(2):127–138. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-2-127-138>

## RESEARCH ARTICLE

# One-pot determination of amino acids in drugs by pre-column derivatization with phenyl isothiocyanate

Pavel A. Kalmykov<sup>1</sup>, Tatyana P. Kustova<sup>2,✉</sup>, Stanislav O. Kustov<sup>1,2</sup>,  
Polina S. Shestakovskaya<sup>1,2</sup>, Timur R. Azmetov<sup>1</sup>, Alyona A. Kalmykova<sup>1</sup>

<sup>1</sup> GENERIUM, Volginskiy, Vladimir oblast, 601125 Russia

<sup>2</sup> Ivanovo State University, Ivanovo, 153025 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: [kustovatp@ivanovo.ac.ru](mailto:kustovatp@ivanovo.ac.ru)

## Abstract

**Objectives.** To develop a new method to determine amino acids in drugs by means of reverse-phase high-performance chromatography (RP HPLC) with pre-column derivatization using phenyl isothiocyanate (PITC) and one-pot sample preparation.

**Methods.** The initial standard solutions of amino acids were prepared by weighing, followed by dissolution in water. Working solutions were then prepared: standard, test, and blank, by dilution in 20 mM hydrochloric acid. Further sample preparation was carried out in Safe-lock polypropylene tubes (Eppendorf) in a reaction buffer containing mobile phase A, acetonitrile, and triethylamine in a ratio of 85 : 10 : 5, labeled with a 5% PITC solution in acetonitrile. After thorough mixing for 3–5 min on a vortex, the tubes were kept in a solid-state thermostat with a thermally insulating lid for 2 h. The samples were then cooled for 10 min, centrifuged for 1 min at 13000 rpm, the supernatant was transferred into vials, and the mixture of amino acids was separated by RP HPLC using hydrophobic silica gel with grafted C18 groups as a stationary phase. The quantitative determination of amino acid derivatives was carried out using a diode array detector.

**Results.** A new method for the separation and determination of amino acids in medicinal preparations was developed and validated. Simple one-pot sample preparation using available reagents and equipment enabled studies to be carried out without using commercial kits, for example, the AccQ-Tag Ultra Derivatization Kit, USA. Using the analysis of mixtures of histidine and glycine as an example, it was shown that when using two mobile phases, an acceptable separation of amino acid derivatives in a gradient mode can be achieved for 20 min at a flow rate of 1.0 mL/min. The samples prepared according to the new method demonstrated a high level of stability in use and storage. A composition of mobile phases A and B consisting of 10 mM acetate buffer pH 3.5 and 80% acetonitrile solution was proposed. Validation of the method hereby developed in the analysis of the drug Innonafactor<sup>®</sup>, containing glycine and histidine as excipients, demonstrated high convergence of the results of the quantitative determination of these amino acids.

**Conclusions.** The new method to determine amino acids in medicinal preparations by RP HPLC with PITC pre-column derivatization has a wide range of applications, has a number of advantages when compared to imported commercial kits for the determination of amino acids. These include: lower cost of reagents and materials, high accuracy and repeatability. Thus, it can be recommended for use in quality control laboratories of pharmaceutical enterprises.

## Keywords

amino acids, glycine, histidine, RP HPLC, pre-column derivatization, PITC (phenyl isothiocyanate), quality control of medicines

Submitted: 29.08.2023

Revised: 07.11.2023

Accepted: 06.03.2024

## For citation

Kalmykov P.A., Kustova T.P., Kustov S.O., Shestakovskaya P.S., Azmetov T.R., Kalmykova A.A. One-pot determination of amino acids in drugs by pre-column derivatization with phenyl isothiocyanate. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(2):127–138. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-2-127-138>

## ВВЕДЕНИЕ

Начиная со второй половины 2022 г. целый ряд иностранных фармацевтических компаний объявил о приостановке инвестиций в российский рынок,

об отказе от проведения в России клинических исследований, необходимых для регистрации новых препаратов, а некоторые препараты оказались в дефиците из-за проблем с логистикой готовых лекарственных форм или фармацевтических субстанций.

Проблемы с доступностью инновационных зарубежных препаратов наиболее остро стоят в терапии орфанных (редких) заболеваний, но следует отметить, что некоторые российские фармкомпании производят такие лекарства самостоятельно, например, АО «Генериум» выпускает препараты для лечения гемофилии, муковисцидоза и болезни Гоше<sup>1</sup>. Это важно, т.к. в 2023 г. в России начался расширенный неонатальный скрининг новорожденных на 36 врожденных заболеваний, к числу которых относятся наследственные болезни обмена аминокислот, органических кислот и жирных кислот.

Анализ фармацевтического рынка России за 2022 г. показал<sup>2</sup>, что производство лекарственных препаратов в стране увеличилось на 8.6% по сравнению с 2021 г. Согласно Стратегии развития фармацевтической промышленности до 2030 г., принятой Правительством Российской Федерации в июне 2023 г., доля российских препаратов полного цикла на рынке Российской Федерации должна вырасти почти до 70%, а объем производства препаратов в денежном выражении удвоиться и составить 1.4 трлн руб.<sup>3</sup>

Лекарственные препараты, содержащие аминокислоты и белки, широко применяются в медицинской практике для лечения метаболических нарушений, сердечно-сосудистых, инфекционных и дерматологических заболеваний, рака, болезней желудочно-кишечного тракта, почек и центральной нервной системы, а также болевых синдромов [1]. Сегмент фармацевтического рынка, связанный с производством пептидных препаратов, неуклонно растет, поэтому актуальной задачей для фармпроизводителей является совершенствование аминокислотного анализа для контроля качества таких лекарств. По запросу «amino acid analysis» платформа *sciencedirect.com* в настоящее время выдает более 64000 результатов, из них более 2700 за последние 5 лет [2–5].

Фармакопея Евразийского экономического союза (ЕАЭС) рекомендует 12 методов аминокислотного анализа, из которых 7 методов предполагают проведение предколоночной дериватизации аминокислот<sup>4</sup>. Дериватизация аминокислот необходима из-за отсутствия в структуре большинства их молекул

хромофорных групп, что не позволяет использовать для анализа оптические детекторы. В связи с этим, в профессиональном сообществе много внимания уделяется функционализации аминокислот, в первую очередь, по *N*-концевой аминогруппе [6–8]. Одним из надежных и хорошо зарекомендовавших себя методов определения аминокислот является метод обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ) с предколоночной дериватизацией фенилизотиоцианатом (ФИТЦ). В аминокислотном анализе метод ВЭЖХ используется значительно чаще других, т.к. пептиды представляют собой сложные органические соединения, которые являются термолабильными (разрушаются при нагревании); этот метод характеризуется высокой чувствительностью и селективностью. Дериваты с ФИТЦ по *N*-концевой аминогруппе образуют все аминокислоты, реакция протекает быстро и количественно с образованием стабильных производных аминокислот, при этом другие мешающие определению аминокислот соединения не образуются. Так, в работе [9] был предложен способ количественного определения ряда свободных аминокислот (глутаминовой и аспарагиновой, серина, глицина, гистидина, пролина, аланина и др.) в образцах мяса телятины, кур-несушек и сухого экстракта мозга коров методом ОФ ВЭЖХ с предколоночной дериватизацией ФИТЦ. Авторы использовали 3 подвижные фазы: 2 ацетатных буфера с pH 4.05 и pH 5.5 и 1%-ный раствор изопропилового спирта в ацетонитриле. Пробоподготовка занимала в среднем около 20 ч и включала кислотный гидролиз белков, экстракцию этанолом свободных аминокислот, отбор и высушивание аликвот, добавление раствора гидроксида натрия, раствора мечения (ФИТЦ), повторное высушивание и растворение сухого остатка в бидистиллированной воде. Известно, что при длительной пробоподготовке в ходе проведения аминокислотного анализа могут происходить потери части аналита. В связи с этим важно ограничить количество манипуляций с образцами, т.к. это увеличит значение выявления аналита и сократит трудозатраты персонала.

Целью настоящей работы стала разработка и валидация новой методики с использованием *one-pot*

<sup>1</sup> <https://www.generium.ru/products/#>. Дата обращения 02.08.2023. Accessed August 02, 2023.

<sup>2</sup> Фармацевтический рынок России 2022. Аналитический обзор DSM GROUP. [https://dsm.ru/docs/analytics/Annual\\_report\\_2023\\_rus.pdf](https://dsm.ru/docs/analytics/Annual_report_2023_rus.pdf). Дата обращения 02.08.2023. / The pharmaceutical market of Russia for 2022. Analytical review of DSM GROUP. [https://dsm.ru/docs/analytics/Annual\\_report\\_2023\\_rus.pdf](https://dsm.ru/docs/analytics/Annual_report_2023_rus.pdf). Accessed August 02, 2023.

<sup>3</sup> Распоряжение Правительства РФ от 7 июня 2023 г. № 1495-р «О Стратегии развития фармацевтической промышленности РФ на период до 2030 г.». <http://government.ru/docs/48801/>. Дата обращения 02.08.2023. / Decree of the Government of the Russian Federation dated June 7, 2023, No. 1495-r “Strategy for the Development of the Pharmaceutical Industry until 2030.” <http://government.ru/docs/48801/>. Accessed August 02, 2023.

<sup>4</sup> [https://eec.eaunion.org/comission/departement/deptexreg/formirovanie-obshchikh-rynkov/pharmacopoeia/pharmacopoeia\\_utv.php](https://eec.eaunion.org/comission/departement/deptexreg/formirovanie-obshchikh-rynkov/pharmacopoeia/pharmacopoeia_utv.php). Дата обращения 02.08.2023. / Accessed August 02, 2023.

пробоподготовки с применением доступных реактивов и оборудования без использования коммерческих наборов зарубежного производства для определения аминокислот в лекарственных препаратах методом ОФ ВЭЖХ с предколоночной дериватизацией ФИТЦ. Модельной системой для разработки методики выбрали препарат Иннонафактор<sup>®</sup>, относящийся к фармгруппе «Коагулянты» (в т.ч. факторы свертывания крови), гемостатики» [10]. Рекомбинантный фактор свертывания крови IX, представляющий собой однопочечный гликопротеин с молекулярной массой около 55 кДа, состоит из 415 аминокислотных остатков<sup>5</sup>. Для стабилизации гликопротеина в препарате используют смесь аминокислот в достаточном избытке (по глицину в 29 раз, по гистидину в 2.3 раза)<sup>6</sup>. Определение количественного содержания этих аминокислот регламентируется и должно быть проконтролировано при выпускающем контроле. В связи с этим разработка аналитической методики определения аминокислот, дающая воспроизводимые результаты с простой пробоподготовкой в минимальные сроки, является актуальной задачей.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все использованные в работе реактивы и растворители имели квалификацию не ниже «ос.ч.»: гистидин (*PanReac AppliChem*, Испания, кат. № A1341), глицин (*PanReac AppliChem*, Испания, кат. № 143040), ацетат натрия (*Sigma-Aldrich*, США, кат. № S2889), концентрированная уксусная кислота (*PanReac AppliChem*, Испания, кат. № 141008), хлористоводородная кислота (*Pallav*, Индия, кат. № 1379B), ФИТЦ (*Sigma-Aldrich*, США, кат. № 78780), натрия гидроксид (*PanReac AppliChem*, Испания, кат. № 141687), натрия хлорид (*Nouryan*, Дания, кат. № 8004337), полисорбат 80 (*PanReac AppliChem*, Испания, кат. № 142050), триэтиламин (*Sigma-Aldrich*, США, кат. № 471283), ацетонитрил (*PanReac AppliChem*, Испания, кат. № 221881). Для приготовления рабочих растворов использовали деионизированную бидистиллированную воду (*Milli-Q, Merck Millipore*, США).

Раствор для мечения готовили в полипропиленовой пробирке *Safe-lock (Eppendorf, Германия)* вместимостью 2 мл смешением 950 мкл ацетонитрила и 50 мкл ФИТЦ.

Для приготовления подвижной фазы А (ПФ А) в химический стакан вместимостью 1 л вносили 0.82 г ацетата натрия, прибавляли около 800 мл воды затем pH раствора доводили уксусной кислотой до  $3.5 \pm 0.1$  с использованием pH-метра (*Seven Easy S20, Mettler Toledo*, Швейцария). Полученный раствор переносили в мерную колбу вместимостью 1 л, доводили объем раствора водой до метки, перемешивали, отфильтровывали через мембранный фильтр с диаметром пор 0.45 мкм и дегазировали с применением вакуумного насоса.

Для приготовления подвижной фазы Б (ПФ Б) 800 мл ацетонитрила помещали в химический стакан вместимостью 1 л, прибавляли 200 мл воды, перемешивали, отфильтровывали через мембранный фильтр с диаметром пор 0.45 мкм и дегазировали.

Реакционный буфер готовили в пробирке вместимостью 15 мл. В пробирку вносили 8.5 мл ПФ А, 1 мл ацетонитрила и 500 мкл триэтиламина в соотношении 85 : 10 : 5, содержимое пробирки перемешивали.

Исходный испытуемый раствор препарата Иннонафактор<sup>®</sup> 500 МЕ готовили следующим образом. Во флакон с лиофилизатом прибавляли 5.0 мл воды для инъекций, аккуратно перемешивали, избегая вспенивания (согласно инструкции к препарату при таком разведении содержание гистидина — около 1.55 мг/мл (7.76 мг/флакон), глицина — около 19.52 мг/мл (97.6 мг/флакон), что соответствует середине диапазона, указанного в инструкции к препарату).

Исходные стандартные растворы аминокислот готовили методом навесок с последующим растворением в воде, концентрация гистидина составляла 1.55 мг/мл, глицина — 19.52 мг/мл. Затем готовили рабочие растворы: по 100 мкл исходного испытуемого раствора, исходного стандартного раствора и раствора плацебо (без гистидина и глицина) помещали в полипропиленовые пробирки вместимостью 1.5 мл, прибавляли по 400 мкл 20 мМ раствора хлористоводородной кислоты и перемешивали.

Дальнейшая пробоподготовка осуществлялась в полипропиленовых пробирках вместимостью 1.5 мл в реакционном буфере с окрашиванием раствором для мечения. После тщательного перемешивания в течение 3–5 мин пробирки выдерживали в твердотельном термостате с термоизоляционной крышкой «Гном» (*ДНК-Технология, Москва, Россия*) в течение 2 ч при температуре 65°C. Далее пробы охлаждали в холодильнике в течение 10 мин, затем

<sup>5</sup> Регистр лекарственных средств России: нонаконг альфа. <https://www.rlsnet.ru/active-substance/nonakog-alfa-2595>. Дата обращения 02.08.2023. / Register of medicines of Russia: Nonacogum alfa. <https://www.rlsnet.ru/active-substance/nonakog-alfa-2595>. Accessed August 02, 2023.

<sup>6</sup> Инструкция по медицинскому применению лекарственного препарата Иннонафактор<sup>®</sup>. <https://www.generium.ru/upload/preparations/manual/Instruksiya-Innonafaktor.pdf>. Дата обращения 02.08.2023. Instructions for the medical use of the drug Innonafaktor<sup>®</sup>. <https://www.generium.ru/upload/preparations/manual/Instruksiya-Innonafaktor.pdf>. Accessed August 02, 2023.

центрифугировали в течение 1 мин при 13000 об/мин. Надосадочную жидкость переносили в виалы и проводили разделение смеси аминокислот в жидкостном хроматографе высокого давления (Waters e2695 с разделительным модулем «Alliance» с диодно-матричным детектором Waters 2998, США). В качестве неподвижной фазы применяли гидрофобный силикагель<sup>7</sup> с привитыми группами C18.

Перед началом определения аминокислот хроматографическую колонку уравнивали смесью подвижных фаз в соотношении 97 : 3 до формирования стабильной базовой линии. Далее проводили кондиционирование в градиентном режиме не менее 2 раз.

*Хроматографические условия:*

- колонка из нержавеющей стали Диасфер-110-C18, 4.6 × 250 мм (размер частиц 5 мкм) (БиохимМак СТ, Россия);
- 2 подвижные фазы — ПФ А и ПФ Б;
- скорость потока ПФ — 1.0 мл/мин;
- температура термостата колонки — 45°C;
- температура образцов — 5 ± 3°C;
- диодно-матричный детектор ( $\lambda = 254.0 \pm 4.8$  нм);
- объем инъекции — 5 мкл для оценки содержания глицина, 50 мкл для оценки содержания гистидина;
- время регистрации хроматограммы — 20 мин;
- порядок ввода проб: холостой раствор (1 инъекция, 5 мкл), стандартный раствор (для оценки глицина, 3–5 инъекций, 5 мкл), испытуемый раствор (1–3 инъекции, 5 мкл), стандартный раствор (для оценки гистидина, 3–5 инъекций, 50 мкл), испытуемый раствор (1–3 инъекций, 50 мкл).

Элюирование проводили в градиентном режиме. Пробы хроматографировали согласно порядку ввода проб. Пики холостого раствора при обработке хроматограмм не учитывали.

Хроматографическая система считалась пригодной, если выполнялись следующие критерии приемлемости:

- относительное стандартное отклонение времени удерживания и площади пика деривата должно быть не более 2.0%;
- фактор асимметрии пика деривата должен быть от 0.8 до 1.5;
- эффективность хроматографической колонки для пика деривата должна быть не менее 50000 теоретических тарелок.

Содержание аминокислот ( $X$ ) в мг/флакон рассчитывали по формуле:

$$X = \frac{S_{\text{исп}}}{S_{\text{ст}}} \times C \times 5,$$

где  $S_{\text{исп}}$  — площадь пика деривата гистидина/глицина на хроматограмме испытуемого раствора;

$S_{\text{ст}}$  — площадь пика деривата гистидина/глицина на хроматограмме стандартного раствора;  $C$  — содержание гистидина/глицина в стандартном растворе, мг/мл; 5 — объем воды, добавленный во флакон испытуемого раствора препарата при восстановлении лиофилизата, мл.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Специфичность.** Специфичность методики оценивали путем визуального сопоставления хроматограмм холостого раствора, стандартного и испытуемого растворов. На хроматограмме холостого раствора отсутствуют пики со временем удерживания пиков дериватов гистидина (около 8.6 мин) и глицина (около 10.8 мин), присутствующие на хроматограммах стандартного и испытуемого растворов (рис. 1). Таким образом, специфичность методики доказана по отношению к матрице испытуемого раствора (белок, вспомогательные компоненты плацебо).

Во временной области удерживания дериватов аминокислот обнаружено 4 пика. Один из них присутствует на хроматограмме холостого раствора и принадлежит раствору плацебо. Для идентификации остальных пиков применяли метод единичных стандартов аминокислот, который показал, что пик со временем удерживания около 10.8 мин принадлежит деривату глицина, а пики со временем удерживания около 8.6 мин и 10.4 мин принадлежат деривату гистидина. Согласно литературным данным [2] дериваты аминокислот с несколькими атомами азота в структуре неустойчивы и могут подвергаться деградированию. Для оценки данных пиков и определения их природы было проведено изучение спектров поглощения дериватов в диапазоне длин волн 200–400 нм с использованием диодно-матричного детектора. Для стандартного раствора был определен срез пиков в интервале 6–11 мин на 3D спектре хроматограммы (рис. 2).

Согласно полученным данным, пик деривата глицина имеет спектр с максимумом поглощения около 250 нм (рис. 2d), который согласуется с литературными данными (254 нм). Аналогичный спектр наблюдается для пика со временем удерживания около 8.6 мин (рис. 2b). Пики со временем удерживания около 7.9 мин и 10.4 мин не имеют максимума поглощения около 250 нм. Таким образом, сделано заключение о выборе пика деривата гистидина для оценки количественного содержания гистидина.

Пики со временем удерживания более 12 мин принадлежат пикам красителя ФИТЦ и системным пикам (градиентная область «перемывки» колонки).

<sup>7</sup> <https://bcmst.ru/kolonki/diaspher/>. Дата обращения 02.08.2024. / Accessed August 02, 2024.

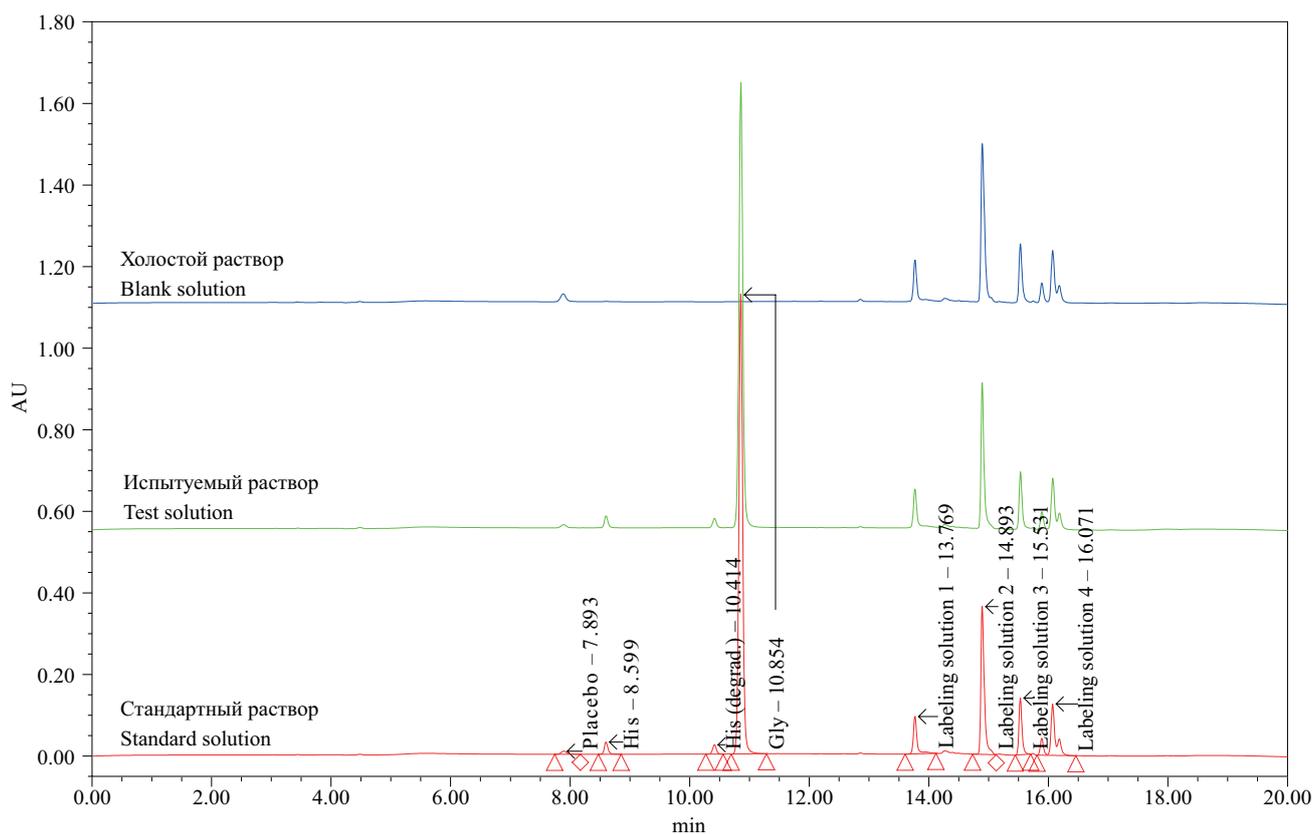


Рис. 1. Хроматограммы холостого, испытуемого и стандартного растворов

Fig. 1. Chromatograms of blank, test, and standard solutions

**Линейность, правильность и аналитическая область методики.** Для оценки линейности, правильности и аналитической области методики использовали метод калибровочных растворов, для чего готовили модельные растворы (МР) аминокислот в диапазоне 40–140% от номинальной концентрации (середина диапазона содержания в препарате

Иннонафактор®). Приготовление МР для оценки линейности описано в табл. 1.

Далее проводили пробоподготовку согласно методике, описанной выше, каждый МР в трех повторностях. Результаты оценки линейности методики по пику деривата глицина приведены в табл. 2, деривата гистидина — в табл. 3 и на рис. 3.

Таблица 1. Приготовление МР для оценки линейности и аналитической области

Table 1. Preparation of model solutions (MS) for evaluation of linearity and analytical area

№ МР MS No.	1	2	3	4	5	6
Содержание глицина/гистидина, % Glycine/histidine content, %	40	60	80	100	120	140
Содержание глицина, мг/мл Glycine content, mg/mL	7.81	11.71	15.62	19.52	23.42	27.33
Содержание гистидина, мг/мл Histidine content, mg/mL	0.62	0.93	1.24	1.55	1.86	2.17
Исходный стандартный раствор, мкл Initial standard solution, $\mu$ L	40	60	80	100	120	140
20 мМ раствор хлористоводородной кислоты, мкл 20 mM hydrochloric solution acids, $\mu$ L	460	440	420	400	380	360

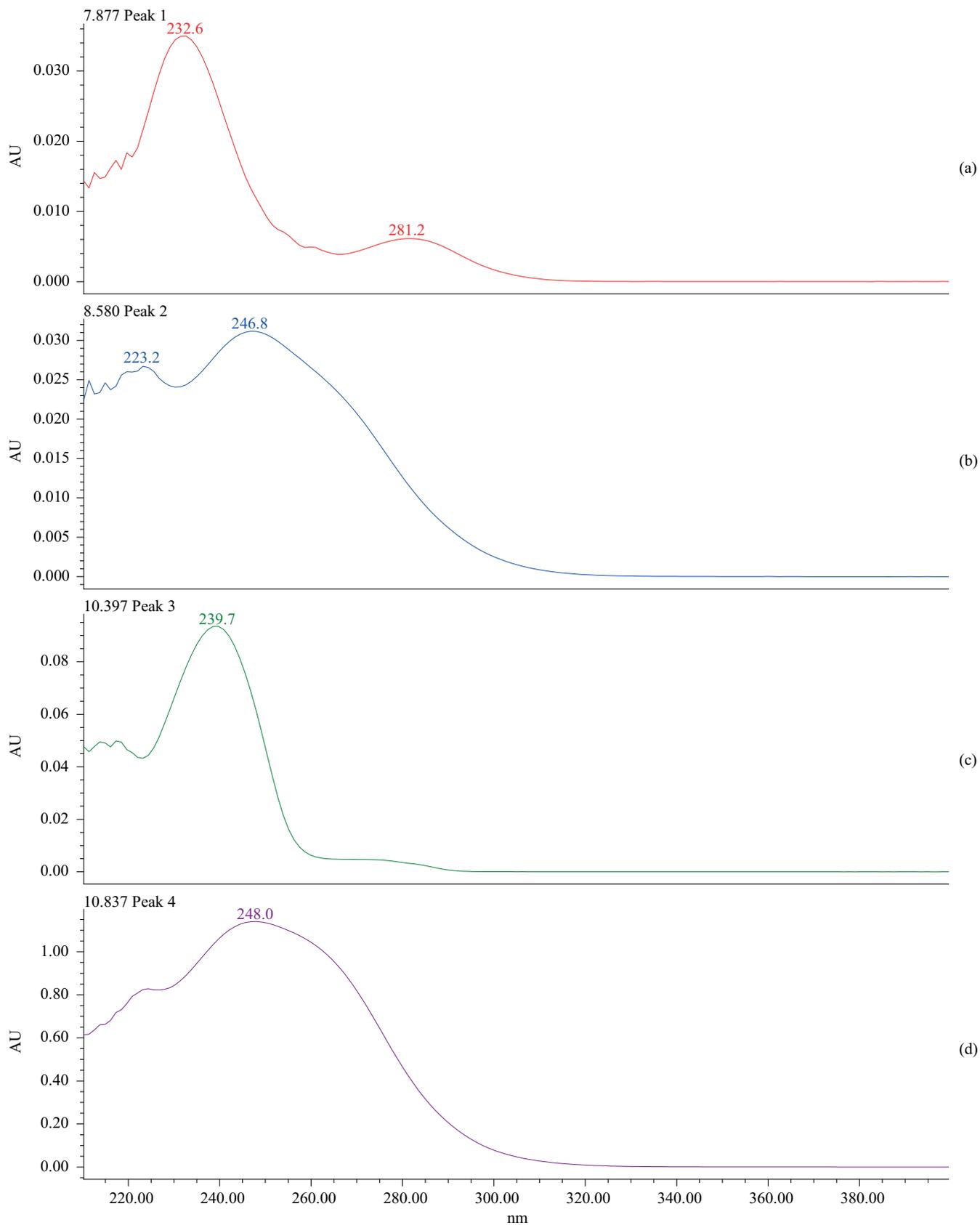


Рис. 2. Спектры поглощения пиков на хроматограмме стандартного раствора со временем удерживания (а) 7.9; (б) 8.6; (в) 10.4; (г) 10.8 мин

Fig. 2. Absorption spectra of peaks on the standard solution chromatogram with a retention time of (a) 7.9; (b) 8.6; (c) 10.4; (d) 10.8 min

**Таблица 2.** Оценка линейности методики и аналитической области методики определения содержания глицина

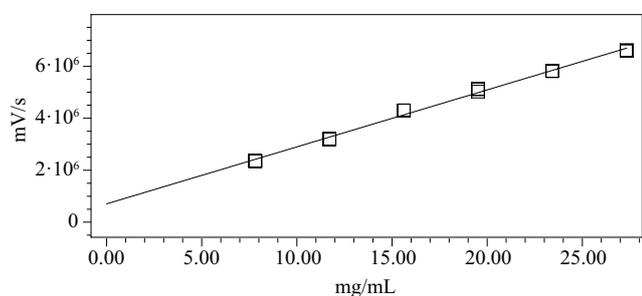
**Table 2.** Evaluation of the linearity of the method and the analytical area of the method for determining the content of glycine

№ МР MS No.	1	2	3	4	5	6
Рассчитанная концентрация, мг/мл Calculated concentration, mg/mL	7.81	11.71	15.62	19.52	23.42	27.33
Практически определенная концентрация, мг/мл Practical concentration, mg/mL	7.53	11.36	16.41	20.32	23.31	26.88
Процент выявления Detection percent	96.4	97.0	105.0	104.0	99.5	98.4

**Таблица 3.** Оценка линейности методики и аналитической области методики определения содержания гистидина

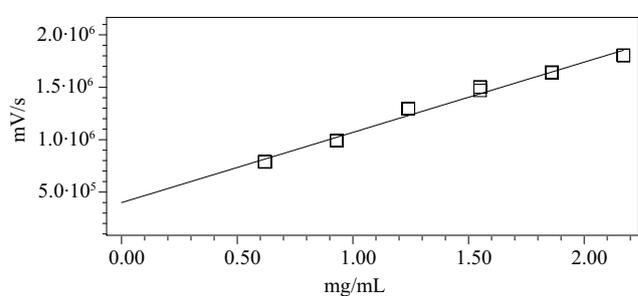
**Table 3.** Evaluation of the linearity of the method and the analytical area of the method for determining the content of histidine

№ МР MS No.	1	2	3	4	5	6
Рассчитанная концентрация, мг/мл Calculated concentration, mg/mL	0.62	0.93	1.24	1.55	1.86	2.17
Практически определенная концентрация, мг/мл Practical concentration, mg/mL	0.58	0.88	1.34	1.63	1.85	2.10
Процент выявления Detection percent	93.5	94.6	108.0	105.2	99.5	96.8



Name: Gly; Processing Method: Suitability\_Gly\_lin; Fit Type: Linear (1st Order); Cal Curve Id: 6888; A: 7.052776e+005; B: 2.193587e+005; R<sup>2</sup>: 0.995; Equation  $Y = 2.19e+005 X + 7.05e+005$

(a)



Name: His; Processing Method: Suitability\_His\_lin; Fit Type: Linear (1st order); Cal Curve Id: 6967; A: 3.993967e+005; B: 6.700806e+005; R<sup>2</sup>: 0.986; Equation  $Y = 6.70e+005 X + 3.99e+005$

(b)

**Рис. 3.** Калибровочные графики для определения линейности и аналитической области методики: (а) оценка содержания глицина; (б) оценка содержания гистидина

**Fig. 3.** Calibration plots for determining the linearity and analytical area of the method: (a) glycine content estimate; (b) histidine content estimate

Показано, что методика обладает линейностью в выбранном диапазоне с коэффициентом корреляции более 0.98. Также показано, что методика обладает приемлемой правильностью для глицина в доверительном интервале 95–105%, гистидина — 90–110% (что связано с достаточно низкой концентрацией гистидина в рабочем испытуемом растворе).

Аналитическая методика обладает приемлемой линейностью и правильностью в диапазоне концентраций 40–140% от номинальной или 0.62–2.17 мг/мл для гистидина и 7.81–27.33 мг/мл для глицина. Следовательно, данный диапазон концентраций является аналитической областью методики.

**Предел количественного определения (ПКО).** По результатам испытаний был определен предел

количественного определения расчетным методом по формуле:

$$\text{ПКО} = \frac{X \times 10}{S/n},$$

где  $X$  — концентрация гистидина/глицина в стандартном растворе, мг/мл;  $S/n$  — соотношение сигнал/шум для пика деривата гистидина/глицина на хроматограмме стандартного раствора; 10 — предел соотношения сигнал/шум для оценки ПКО.

Оценка проведена для 6 последовательных инъекций стандартного раствора. Критерии приемлемости системы выполнялись.

Согласно полученным данным, аналитическая методика обладает высокой чувствительностью. Исходная концентрация аминокислот в исходном испытуемом растворе для гистидина составила около 0.01 мг/мл, для глицина около 0.024 мг/мл, что соответствует пределу количественного определения.

**Повторяемость.** Для оценки повторяемости методики были проведены испытания по оценке количественного содержания гистидина и глицина в препарате Иннонафактор®. Испытуемый раствор готовили в 6 повторностях, каждый раствор инжектировали

Таблица 4. Оценка повторяемости аналитической методики

Table 4. Assessment of the repeatability of the analytical method

№ инъекции Injection No.	Содержание аминокислоты, мг/флакон Amino acid content, mg/flask			
	Гистидин Histidine		Глицин Glycine	
	(1)	(2)	(1)	(2)
1	7.89	7.73	96.93	96.39
2	7.89	7.73	96.67	96.16
3	7.87	7.72	96.30	95.84
4	7.87	7.72	95.71	95.34
5	7.70	7.60	95.94	95.54
6	7.70	7.60	95.21	94.91
7	7.72	7.61	94.84	94.60
8	7.72	7.62	95.03	94.77
9	8.16	7.93	95.03	94.76
10	8.15	7.92	98.27	97.53
11	8.17	7.93	98.43	97.66
12	8.17	7.93	98.52	97.74
Среднее Average	7.9	7.8	96.6	96.1
SD*	0.2	0.1	1.4	1.2
RSD**, %	2.5	1.8	1.5	1.3

\*SD — стандартное отклонение. / SD — standard deviation.

\*\*RSD — относительное стандартное отклонение. / RSD — relative standard deviation.

дважды. Результаты испытаний представлены в табл. 4. Результаты рассчитаны с использованием двух методов — (1) по калибровочному графику линейности и (2) по 6 последовательным инъекциям стандартного раствора для оценки пригодности системы.

Согласно полученным данным, методика обладает высокой повторяемостью, характерной для методик ВЭЖХ. Так, для 6 пробоподготовок относительное стандартное отклонение определения аминокислот составило около 2–3%. Данные, полученные для двух методов расчета содержания аминокислот, совпадают и находятся в диапазоне  $\pm 10\%$  от номинального содержания, согласно инструкции к препарату. Таким образом, достаточным условием пригодности системы для оценки содержания аминокислот будет являться метод расчета (2).

**Устойчивость стандартного и испытуемого растворов.** Устойчивость аналитической методики в рамках оценки срока годности стандартного и испытуемого растворов была выполнена для свежеприготовленных растворов (А) и после 1 суток хранения в термостате при температуре от 2 до 8°C (Б). Результаты оценки содержания аминокислот представлены в табл. 5 и 6.

Таблица 5. Оценка устойчивости испытуемых растворов

Table 5. Evaluation of the stability of the tested solutions

№ инъекции Injection No.	Содержание аминокислоты, мг/флакон Amino acid content, mg/flask			
	Гистидин Histidine		Глицин Glycine	
	(А)	(Б)	(А)	(Б)
1	7.73	7.82	96.39	96.92
2	7.73	7.82	96.16	97.43
3	7.72	7.77	95.84	96.98
4	7.72	7.77	95.34	96.77
5	7.60	7.65	95.54	96.77
6	7.60	7.65	94.91	95.42
7	7.61	7.66	94.60	95.84
8	7.62	7.66	94.77	95.78
9	7.93	7.96	94.76	96.11
10	7.92	7.96	97.53	98.38
11	7.93	7.96	97.66	98.64
12	7.93	7.96	97.74	99.01
Среднее Average	7.8	7.8	96.1	97.1
SD	0.1	0.1	1.2	1.2
RSD, %	1.8	1.7	1.3	1.2
Среднее Average	7.8		96.5	
SD	0.1		1.3	
RSD, %	1.7		1.3	

**Таблица 6.** Оценка устойчивости стандартного раствора

**Table 6.** Evaluation of the stability of the standard solution

№ инъекции Injection No.	Площадь пика деривата аминокислоты, мкВ/с Amino acid derivative peak area, $\mu\text{V/s}$			
	Гистидин Histidine		Глицин Glycine	
	(А)	(Б)	(А)	(Б)
1	1457768	1467593	5075402	5112246
2	1460085	1470084	5064962	5098915
3	1460186	1470991	4999555	5121785
4	1460216	1475217	4994879	5140767
5	1460957	1474622	4994327	5139811
6	1461680	1476159	4991779	5138833
Среднее Average	1460149	1472444	5020151	5125393
SD	1317	3390	38975	17389
RSD, %	0.1	0.2	0.8	0.3
Среднее Average	1466297		5072772	
SD	6873		62037	
RSD, %	0.5		1.2	

Подтверждена стабильность стандартного и испытуемых растворов в течение 1 суток хранения в термостате при температуре от 2 до 8°C, что является преимуществом по сравнению с аналогичными методами определения аминокислот, например, дериватами с орто-фталевым альдегидом, срок годности которых составляет около 2–3 мин [11]. Относительное стандартное отклонение составило менее 2%.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанная новая методика разделения и определения аминокислот в лекарственных препаратах на основе простой *one-pot* пробоподготовки с использованием доступных реактивов и оборудования соответствует всем требуемым критериям, представленным к методикам количественного определения ВЭЖХ согласно фармакопеи ЕАЭС и Государственной Фармакопеи Российской Федерации и может быть рекомендована к использованию в лабораториях фармацевтических предприятий. Методика экономически выгоднее по сравнению с импортными

коммерческими наборами для определения аминокислот по стоимости реактивов и материалов, имеет высокую точность и повторяемость. Кроме того, методика является универсальной и обладает широким диапазоном применения, поскольку образование дериватов аминокислот с ФИТЦ по *N*-концевой аминокислотной группе характерно для всех аминокислот. В настоящей работе подтвержден диапазон применения данной методики для определения количественного содержания гистидина 0.62–2.17 мг/мл и глицина 7.81–27.33 мг/мл в исходном испытуемом растворе. Предел количественного определения составил для гистидина около 0.01 мг/мл, для глицина — около 0.024 мг/мл. Повторяемость предлагаемой методики находится на высоком уровне, характерном для ВЭЖХ-методик — в пределах 2.0%.

## Вклад авторов

**П.А. Калмыков** — идея новой методики, общая концепция работы, анализ и интерпретация экспериментальных данных, написание текста статьи.

**Т.П. Кустова** — общая концепция работы, анализ литературы по теме исследования, анализ и интерпретация экспериментальных данных, написание текста статьи.

**С.О. Кустов** — экспериментальные исследования, участие в написании текста статьи.

**П.С. Шестаковская** — экспериментальные исследования, участие в написании текста статьи.

**Т.Р. Азметов** — экспериментальные исследования, участие в написании текста статьи.

**А.А. Калмыкова** — экспериментальные исследования, участие в написании текста статьи.

## Authors' contributions

**P.A. Kalmykov** — idea of a new method, concept of the study, analysis and interpretation of experimental data, and writing of the text of the article.

**T.P. Kustova** — concept of the study, analysis of literature on the research topic, analysis and interpretation of experimental data, and writing of the text of the article.

**S.O. Kustov** — experimental studies, and participation in writing of the text of the article.

**P.S. Shestakovskaya** — experimental studies and participation in writing of the text of the article.

**T.R. Azmetov** — experimental studies and participation in writing of the text of the article.

**A.A. Kalmykova** — experimental studies and participation in writing of the text of the article.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.  
The authors declare no conflicts of interest.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сломинский П.А., Шадрина М.И. Пептидные лекарственные средства: возможности, перспективы и ограничения. *Молекулярная генетика, микробиология и вирусология*. 2018;36(1):8–14. <https://doi.org/10.18821/0208-0613-2018-36-1-8-14>
2. Wahl O., Holzgrabe U. Amino acid analysis for pharmacopoeial purposes. *Talanta*. 2016;154:150–163. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.03.071>
3. Nwachukwu I.D., Aluko R.E. A systematic evaluation of various methods for quantifying food protein hydrolysate peptides. *Food Chem.* 2019;270:25–31. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.07.054>
4. Lamp A., Kaltschmitt M., Lüdtke O. Improved HPLC-method for estimation and correction of amino acid losses during hydrolysis of unknown samples. *Anal. Biochem.* 2018;543:140–145. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2017.12.009>
5. Полунин К.Е., Федоткина О.С., Полунина И.А., Буряк А.К. Моделирование хроматографического поведения антибактериальных пептидов в условиях ОФ ВЭЖХ. *Журн. физ. химии*. 2022;96(6):895–903. <https://doi.org/10.31857/S004445372206019X>
6. Кочетова Л.Б., Кустова Т.П., Курицын Л.В. Реакционная способность  $\alpha$ -аминокислот при взаимодействии со сложными эфирами в системе вода – 1,4-диоксан. *Журн. общей химии*. 2018;88(1):84–89.
7. Кустова Т.П., Кочетова Л.Б. Кинетика и механизм сульфонилирования  $\alpha$ -аминокислот и дипептидов. *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2019;4:809–816.
8. Кустова Т.П., Кочетова Л.Б., Хачатрян Д.С. Сравнительная реакционная способность в ацилировании дипептидов на основе тирозина и пролина. *Журн. орг. химии*. 2022;58(4):422–429. <https://doi.org/10.31857/S0514749222040073>
9. Захарова А.М., Гринштейн И.Л., Карцова Л.А. Определение аминокислот в сухом экстракте мозга коров, пробах мяса телят и кур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2012;12(6):845–853.
10. Тарасова И.С. Иннонафактор – первый отечественный рекомбинантный фактор свертывания крови IX. *Вопросы гематологии/онкологии и иммунопатологии в педиатрии*. 2015;14(5):70–75. <https://doi.org/10.24287/1726-1708-2015-14-3-70-75>
11. Тутельян В.А., Эллер К.И. (ред.). *Методы анализа минорных биологически активных веществ пищи*. М.: Династия; 2010. 180 с. ISBN 978-5-98125-073-6

## REFERENCES

1. Slominsky P.A., Shadrina M.I. Peptide Pharmaceuticals: Opportunities, Prospects and Limitations. *Mol. Genet., Microbiol. Virol.* 2018;33(1):8–14. <https://doi.org/10.3103/S0891416818010123> [Original Russian Text: Slominsky P.A., Shadrina M.I. Peptide Pharmaceuticals: Opportunities, Prospects and Limitations. *Molekulyarnaya Genetika, Mikrobiologiya i Virusologiya*. 2018;36(1):8–14 (in Russ.). <https://doi.org/10.18821/0208-0613-2018-36-1-8-14> ]
2. Wahl O., Holzgrabe U. Amino acid analysis for pharmacopoeial purposes. *Talanta*. 2016;154:150–163. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.03.071>
3. Nwachukwu I.D., Aluko R.E. A systematic evaluation of various methods for quantifying food protein hydrolysate peptides. *Food Chem.* 2019;270:25–31. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.07.054>
4. Lamp A., Kaltschmitt M., Lüdtke O. Improved HPLC-method for estimation and correction of amino acid losses during hydrolysis of unknown samples. *Anal. Biochem.* 2018;543:140–145. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2017.12.009>
5. Polunin K.E., Fedotkina O.S., Polunina I.A., et al. Modeling the chromatographic behavior of antibacterial peptides under conditions of RP HPLS. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2022;96(6):1314–1321. <https://doi.org/10.1134/S0036024422060188> [Original Russian Text: Polunin K.E., Fedotkina O.S., Polunina I.A., Buryak A.K. Modeling the chromatographic behavior of antibacterial peptides under conditions of RP HPLS. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*. 2022;96(6):895–903 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S004445372206019X> ]
6. Kochetova L.B., Kustova T.P., Kuritsyn L.V. Reactivity of  $\alpha$ -amino acids in the reaction with esters in aqueous–1,4-dioxane media. *Russ. J. Gen. Chem.* 2018;88(1):80–85. <https://doi.org/10.1134/S1070363218010127> [Original Russian Text: Kochetova L.B., Kustova T.P., Kuritsyn L.V. Reactivity of  $\alpha$ -amino acids in the reaction with esters in aqueous–1,4-dioxane media. *Zhurnal Obshchei Khimii*. 2018;88(1):84–89 (in Russ.).]
7. Kustova T.P., Kochetova L.B. Kinetics and mechanism of sulfonylation of  $\alpha$ -amino acids and dipeptides. *Russ. Chem. Bull.* 2019;68(4):809–816. <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2489-0> [Original Russian Text: Kustova T.P., Kochetova L.B. Kinetics and mechanism of sulfonylation of  $\alpha$ -amino acids and dipeptides. *Izvestiya Akademii Nauk. Seriya khimicheskaya*. 2019;4:809–816 (in Russ.).]
8. Kustova T.P., Kochetova L.B., Khachatryan D.S. Comparison of the reactivities of tyrosine–proline-based dipeptides toward acylation with nitrophenyl benzoates. *Russ. J. Org. Chem.* 2022;58(4):512–517. <https://doi.org/10.1134/S1070428022040078> [Original Russian Text: Kustova T.P., Kochetova L.B., Khachatryan D.S. Comparison of the reactivities of tyrosine–proline-based dipeptides toward acylation with nitrophenyl benzoates. *Zhurnal Organicheskoi Khimii*. 2022;58(4):422–429 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0514749222040073> ]
9. Zakharova A.M., Grinshteyn I.L., Kartsova L.A. Determination of amino acids in dry extract of cow brain, meat samples of cow and chicken. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy = Sorption and Chromatography Processes*. 2012;12(6):845–853 (in Russ.).

10. Tarasova I.S. Innonafactor: The first Russian recombinant factor IX. *Voprosy gematologii/onkologii i immunopatologii v pediatrii = Pediatric Hematology/Oncology and Immunopathology*. 2015;14(5):70–75 (in Russ.). <https://doi.org/10.24287/1726-1708-2015-14-3-70-75>
11. Tutel'yan V.A., Eller K.I. (Eds.). *Metody analiza minornykh biologicheskii aktivnykh veshchestv pishchi (Methods for Analyzing Minor Biologically Active Substances in Food)*. Moscow: Dinastiya; 2010. 180 p. (in Russ.). ISBN 978-5-98125-073-6

## Об авторах

**Калмыков Павел Алексеевич**, к.х.н., ведущий специалист группы переноса и валидации аналитических методик, АО «Генериум» (601125, Россия, Владимирская обл., Петушинский район, пос. Вольгинский, ул. Владимирская, д. 14). E-mail: p.kalmykov@generium.ru. Scopus Author ID 55502543100, ResearcherID M-8148-2014, <https://orcid.org/0000-0003-1358-0334>

**Кустова Татьяна Петровна**, д.х.н., профессор, директор Института математики, информационных технологий и естественных наук; заведующий кафедрой фундаментальной и прикладной химии, ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет» (153025, Россия, г. Иваново, ул. Ермака, д. 39). E-mail: kustovatp@ivanovo.ac.ru. Scopus Author ID 6603679916, ResearcherID F-9318-2013, SPIN-код РИНЦ 1331-5782, <https://orcid.org/0000-0001-5683-6470>

**Кустов Станислав Олегович**, студент, ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет» (153025, Россия, г. Иваново, ул. Ермака, д. 39); стажер группы переноса и валидации аналитических методик, АО «Генериум» (601125, Россия, Владимирская обл., Петушинский район, пос. Вольгинский, ул. Владимирская, д. 14). E-mail: stanislaskustov@yandex.ru. <https://orcid.org/0009-0008-8698-3429>

**Шестаковская Полина Сергеевна**, студент, ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет» (153025, Россия, г. Иваново, ул. Ермака, д. 39); специалист по документации группы переноса и валидации аналитических методик, АО «Генериум» (601125, Россия, Владимирская обл., Петушинский район, пос. Вольгинский, ул. Владимирская, д. 14). E-mail: p.shestakovskaya@generium.ru. <https://orcid.org/0009-0008-0453-6335>

**Азметов Тимур Рустемович**, химик группы переноса и валидации аналитических методик, АО «Генериум» (601125, Россия, Владимирская обл., Петушинский район, пос. Вольгинский, ул. Владимирская, д. 14). E-mail: t.azmetov@generium.ru. <https://orcid.org/0009-0002-7666-9870>

**Калмыкова Алёна Александровна**, старший биохимик группы переноса и валидации аналитических методик, АО «Генериум» (601125, Россия, Владимирская обл., Петушинский район, пос. Вольгинский, ул. Владимирская, д. 14). E-mail: a.kalmykova@generium.ru. <https://orcid.org/0000-0002-9452-7879>

## About the authors

**Pavel A. Kalmykov**, Cand. Sci. (Chem.), Leading Specialist, Group for Transfer and Validation of Analytical Methods, Generium (14, Vladimirskaia ul., Volginskii, Vladimir oblast, 601125, Russia). E-mail: p.kalmykov@generium.ru. Scopus Author ID 55502543100, ResearcherID M-8148-2014, <https://orcid.org/0000-0003-1358-0334>

**Tatyana P. Kustova**, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Director of the Institute of Mathematics, Information Technologies and Natural Sciences; Head of the Department of Fundamental and Applied Chemistry, Ivanovo State University (39, Yermaka ul., Ivanovo, 153025, Russia). E-mail: kustovatp@ivanovo.ac.ru. Scopus Author ID 6603679916, ResearcherID F-9318-2013, RSCI SPIN-code 1331-5782, <https://orcid.org/0000-0001-5683-6470>

**Stanislav O. Kustov**, Student, Ivanovo State University (39, Yermaka ul., Ivanovo, 153025, Russia); Intern, Group for Transfer and Validation of Analytical Methods, Generium (14, Vladimirskaia ul., Volginskii, Vladimir oblast, 601125, Russia). E-mail: stanislaskustov@yandex.ru. <https://orcid.org/0009-0008-8698-3429>

**Polina S. Shestakovskaya**, Student, Ivanovo State University (39, Yermaka ul., Ivanovo, 153025, Russia); Documentation Specialist, Group for Transfer and Validation of Analytical Methods, Generium (14, Vladimirskaia ul., Volginskii, Vladimir oblast, 601125, Russia). E-mail: p.shestakovskaya@generium.ru. <https://orcid.org/0009-0008-0453-6335>

**Timur R. Azmetov**, Chemist, Group for Transfer and Validation of Analytical Methods, Generium (14, Vladimirskaia ul., Volginskii, Vladimir oblast, 601125, Russia). E-mail: t.azmetov@generium.ru. <https://orcid.org/0009-0002-7666-9870>

**Alyona A. Kalmykova**, Senior Biochemist, Group for Transfer and Validation of Analytical Methods, Generium (14, Vladimirskaia ul., Volginskii, Vladimir oblast, 601125, Russia). E-mail: a.kalmykova@generium.ru. <https://orcid.org/0000-0002-9452-7879>

Синтез и переработка полимеров  
и композитов на их основе  
Synthesis and processing of polymers  
and polymeric composites

УДК 678.4-1:678.7-1

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-2-139-148>



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

## Натуральный и синтетические изопреновые каучуки, полученные с использованием катализаторов Циглера–Натта

А.А. Зуев<sup>1</sup>, В.Л. Золотарев<sup>2</sup>, И.П. Левенберг<sup>2</sup>, Л.А. Ковалева<sup>1</sup>, И.Ш. Насыров<sup>3</sup>

<sup>1</sup> МИРЭА — Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, 119571 Россия

<sup>2</sup> Макрохим-Р, Москва, 123610 Россия

<sup>3</sup> Синтез-Каучук, Стерлитамак, 453110 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: [zuev\\_aa@mirea.ru](mailto:zuev_aa@mirea.ru)

### Аннотация

**Цели.** Сравнение свойств резиновых смесей и резин на основе натурального каучука RSS1 и синтетических изопреновых каучуков, полученных с использованием Ti, Nd, Gd катализаторов, как при индивидуальном использовании в рецептуре резиновых смесей, так и при частичной замене натурального каучука синтетическими аналогами.

**Методы.** Резиновые смеси изготавливали с использованием лабораторных вальцев и резиносмесителя объемом 100 см<sup>3</sup>. Для резиновых смесей определяли вязкость по Муни, когезионную прочность и вулканизационные характеристики, для резин — физико-механические показатели, твердость по Шору А, эластичность по упругому отскоку и потерю объема при истирании.

**Результаты.** На основании результатов испытаний резиновых смесей показано, что смеси на основе всех исследованных синтетических полиизопренов значительно уступают по когезионной прочности смеси на основе натурального каучука, при этом частичная замена натурального каучука синтетическим (независимо от типа каталитической системы) приводит к существенному снижению когезионной прочности смесей. Несмотря на выявленные различия в свойствах резиновых смесей, показатели резин на основе индивидуальных каучуков не имеют значительных различий.

**Выводы.** Показано влияние «дефектов» структуры (олигомеры, гель, низкомолекулярные фракции, разветвления, 3,4-звенья) синтетических полиизопренов на показатель когезионной прочности резиновых смесей на их основе, из которых решающую роль играет количество 3,4-звеньев. Показана перспективность исследования синтетических полиизопренов в качестве аналога натурального каучука в рецептурах резиновых смесей для решения проблемы импортозамещения в промышленности шин и резинотехнических изделий.

### Ключевые слова

натуральный каучук, синтетический изопреновый каучук, технический углерод, резиновая смесь, вязкость по Муни, когезионная прочность, резина

Поступила: 09.12.2022

Доработана: 18.09.2023

Принята в печать: 05.03.2024

### Для цитирования

Зуев А.А., Золотарев В.Л., Левенберг И.П., Ковалева Л.А., Насыров И.Ш. Натуральный и синтетические изопреновые каучуки, полученные с использованием катализаторов Циглера–Натта. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(2):139–148. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-2-139-148>

RESEARCH ARTICLE

# Natural and synthetic isoprene rubbers obtained using Ziegler–Natta catalysts

Anton A. Zuev<sup>1,\*</sup>, Valentin L. Zolotarev<sup>2</sup>, Igor P. Levenberg<sup>2</sup>,  
Lyudmila A. Kovaleva<sup>1</sup>, Ildus Sh. Nasyrov<sup>3</sup>

<sup>1</sup> MIREA — Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies),  
Moscow, 119571 Russia

<sup>2</sup> Macrochem-R, Moscow, 123610 Russia

<sup>3</sup> Sintez-Kauchuk, Sterlitamak, 453110 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: zuev\_aa@mirea.ru

## Abstract

**Objectives.** To compare the properties of rubber compounds and rubbers based on natural rubber RSS1 and synthetic isoprene rubbers obtained using Ti, Nd, Gd catalysts, both when used individually in the formulation of rubber compounds and when synthetic analogues partially replace natural rubber.

**Methods.** Rubber compounds were prepared using a laboratory roll and a 100 cm<sup>3</sup> rubber mixer. For rubber compounds, the following factors were determined: Mooney viscosity, cohesive strength, and vulcanization characteristics. For rubbers, the following factors were determined: physical and mechanical parameters, Shore A hardness, rebound resilience, and volume loss upon abrasion.

**Results.** Based on the results of the rubber compound tests, the study showed that compounds based on all the synthetic polyisoprenes studied are significantly inferior to compounds based on natural rubber in terms of cohesive strength. The partial replacement of natural rubber with synthetic rubber (regardless of the type of catalytic system) leads to a significant decrease in the cohesive strength of the blends. Despite the differences observed in the properties of the rubber compounds, the results of the rubbers based on individual rubbers do not manifest significant differences.

**Conclusions.** The study demonstrated the influence of defects (oligomers, gel, low molecular weight fractions, branches, and 3,4-units) in the structure of synthetic polyisoprenes on the cohesive strength index of rubber compounds based on them, in which the number of 3,4-units plays a decisive role. The study also showed the potential of studying synthetic polyisoprenes as analogues of natural rubber in formulations of rubber compounds in the aims of resolving the problem of import substitution in the tire and rubber goods industry.

## Keywords

natural rubber, synthetic isoprene rubber, carbon black, rubber compound, Mooney viscosity, cohesive strength, rubber

Submitted: 09.12.2022

Revised: 18.09.2023

Accepted: 05.03.2024

## For citation

Zuev A.A., Zolotarev V.L., Levenberg I.P., Kovaleva L.A., Nasyrov I.Sh. Natural and synthetic isoprene rubbers obtained using Ziegler–Natta catalysts. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(2):139–148. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-2-139-148>

## ВВЕДЕНИЕ

В 2020 г. исполнилось 120 лет со дня основания Московского института тонких химических технологий [1], а в 2022 г. свое 90-летие отметила одна из старейших кафедр этого института — химии и технологии переработки эластомеров имени Ф.Ф. Кошелева. Исследование цепочки «синтез каучуков — структура — свойства — применение» в резинах всегда являлось одним из традиционных направлений научных исследований кафедры, неоценимый вклад в которое внесли работы таких выдающихся сотрудников, как Ф.Ф. Кошелев, А.Е. Корнев, И.Т. Гридунов, А.М. Буканов. В настоящее время

на кафедре продолжают работы по исследованию каучуков как общего [2–6], так и специального назначения [7–11].

Одним из основных каучуков в производстве шин и резинотехнических изделий является полиизопрен. Из-за особенностей структуры [12] синтетический изопреновый каучук (СКИ) существенно уступает натуральному каучуку (НК) по ряду свойств, особенно важных для шинной промышленности: резиновые смеси на его основе имеют низкую когезионную прочность, а резины характеризуются более высокими гистерезисными потерями и низким сопротивлением раздиру [13]. Молекулярно-коллоидная структура полиизопрена оказывает решающее влияние на его способность к кристаллизации. Подробно

изучено, что даже незначительная доля структурных неоднородностей существенно снижает способность каучука к кристаллизации. Полупериод кристаллизации полиизопрена возрастает почти на порядок по мере снижения содержания *цис*-1,4-звеньев с 98 до 95% [14].

Еще один существенный момент заключается в расположении сырьевой базы: НК является дефицитным импортным продуктом, а производство синтетического полиизопрена осуществляется заводами, расположенными на территории России: *Нижнекамскнефтехим*, *Тольяттикаучук*, *Синтез-Каучук*. Несмотря на то, что натуральный и синтетический полиизопрены являются товарами-субститутами, ценообразование которых характеризуется перекрестным спросом, вопрос создания полноценного синтетического аналога НК всегда был на повестке дня.

За последние 60 лет обозначилось несколько путей решения поставленной проблемы: поиск альтернативного сырья в производстве НК (корневые каучуконосы) [15], введение белковых компонентов в синтетический полиизопрен [16, 17], химическая модификация СКИ на стадиях синтеза каучука [18] или введение активных функциональных соединений в процессе изготовления резиновых смесей. Все перечисленные методы имеют свои преимущества и недостатки, однако до настоящего времени ни один из них так и не был реализован в промышленных масштабах, за исключением промышленного производства СКИ-3 (мощностью до 60000 т), модифицированного *пара*-нитрозодифениламином (СКИ-3-01), в 1970-е гг. на *Куйбышевском заводе* синтетического каучука (СК) [13, 19].

Не стоит забывать и о развитии самой технологии получения синтетических полиизопренов. Поиск новых каталитических систем и совершенствование синтеза изопреновых каучуков всегда были направлены на стремление приблизиться по свойствам к эталону — НК ввиду его уникальных свойств: максимально высокого содержания *цис*-1,4-звеньев, наличия твердофазных разветвлений, высокой линейности цепей, отсутствия боковых групп и разветвлений.

Производство стереорегулярного СКИ было организовано в 1964 г. на основе титановой каталитической системы на *Куйбышевском заводе СК* (Тольятти) и на *Волжском заводе СК* [13, 20], потом на *Стерлитамакском заводе СК*, *Нижнекамскнефтехим* и *Ярославском заводе СК*. С этого момента прошло почти 60 лет, за которые была проведена огромная работа по устранению недостатков титанового СКИ и приближению его свойств к НК. За время эксплуатации промышленных производств СКИ проведено большое количество исследований, результатом которых

стал переход на низкотемпературный катализатор (*Нижнекамскнефтехим*), внедрение модифицированных (трехкомпонентных) каталитических систем, каталитических комплексов, что обеспечило повышение показателей качества каучука, однородности, стереорегулярности, снижение содержания геля и олигомеров.

Начиная с 2000 г., в мире происходит снижение производства титанового (Ti) СКИ за счет налаживания производственных мощностей синтетического полиизопрена с использованием каталитических систем на основе редкоземельных металлов. Неодимовый (Nd, НД) СКИ обладает рядом несомненных преимуществ: отсутствием геля, олигомеров и несколько более высокой молекулярной массой [21].

Несмотря на то, что Россия является пионером в области исследования и внедрения новых каталитических систем в производстве СК (работы Научно-исследовательского института СК, посвященные исследованию лантаноидных каталитических систем, относятся к 1970–1980 гг.), выработка НД СКИ невысока, в то время как в Китае, наоборот, три четверти выпускаемого СКИ получают на основе НД катализатора. Такая разница вполне объяснима с учетом того, что Китай на сегодняшний день является основным производителем и импортером оксида неодима в мире — основного компонента при производстве катализатора.

Среди известных на сегодняшний день катализаторов на основе редкоземельных элементов наиболее привлекательно выглядит синтез полиизопрена на гадолиниевых (Gd, ГД) катализаторах в связи с его более низкой стоимостью относительно НД катализатора, низкими затратами на реализацию процесса, высоким качеством получаемого каучука [22].

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве объектов исследования были выбраны СКИ: СКИ-5 ГД и СКИ-5 НД (*Синтез-Каучук*, Стерлитамак, Россия), полученные с использованием редкоземельных катализаторов (табл. 1). Объектами сравнения выступали НК RSS1 (*PT. Pinago Utama Tbk*, Индонезия) и титановый СКИ-3 (*Синтез-Каучук*, Стерлитамак, Россия).

Резиновые смеси для определения когезионной прочности и вязкости по Муни содержали только эластомерную основу и технический углерод. При этом были исследованы не только резиновые смеси на основе индивидуальных каучуков, но и смешанные комбинации RSS1 с другими исследованными полиизопренами, содержание которых варьировали от 10 до 90 мас. ч. с шагом в 10 мас. ч.

Перед смешением все каучуки декристаллизовали в сушильном шкафу SNOL 60/300 (*СНОЛ-ТЕРМ*, Тверь, Россия) при температуре 70°C в течение 1 ч.

Таблица 1. Спецификации полиизопренов *Синтез-Каучук*Table 1. Specifications of polyisoprenes *Sintez-Kauchuk*

Показатели Parameters	СКИ-5 ГД Gd-IR*	СКИ-5 НД Nd-IR*	СКИ-3 Ti-IR*
Вязкость по Муни МБ 1+4 (100°C) Mooney viscosity ML 1+4 (100°C)	73.0	75.0	71.0
Потеря массы при сушке, % Loss on drying, %	0.13	0.27	0.39
Содержание 3,4-звеньев, % Content of 3,4-units, %	1.0	2.1	0.8
Температура стеклования, °C Glass transition temperature, °C	-56.6	-56.8	-59.4
Молекулярно-массовые характеристики / Molecular weight characteristics			
Среднечисловая молекулярная масса $M_n \cdot 10^{-3}$ Number average molecular weight $M_n \cdot 10^{-3}$	361	327	288
Среднемассовая молекулярная масса $M_w \cdot 10^{-3}$ Weight average molecular weight $M_w \cdot 10^{-3}$	1603	1592	1125
Средняя молекулярная масса $M_z \cdot 10^{-3}$ Average molecular weight $M_z \cdot 10^{-3}$	3635	2540	2539
Коэффициент полидисперсности $M_w/M_n$ Polydispersity coefficient $M_w/M_n$	4.4	4.9	3.9
Коэффициент разветвленности $g_f$ Branching factor $g_f$	0.947	0.945	0.954
Фракционный состав / Fractional composition			
>1000000	48.5	49.0	38.5
500000–1000000	20.5	20.0	22.5
100000–500000	24.0	24.0	31.0
<100000	7.0	7.0	8.0

\*Gd-IR — gadolinium isoprene rubber; Nd-IR — neodymium isoprene rubber; Ti-IR — titanium isoprene rubber.

Пластикацию каучука проводили на лабораторных вальцах ЛБ 250 100/100 (*Костромской завод полимерного машиностроения им. Л.Б. Красина*, Кострома, Россия) при температуре 100°C в течение 2 мин. После пластикации каучук загружали в резиносмеситель типа Бенбери (*НИИРП, Сергиев Посад*, Россия) объемом камеры 100 см<sup>3</sup>, добавляли технический углерод N330 (*Ярославский технический углерод им. В.Ю. Орлова*, Ярославль, Россия) (35 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука) и смешивали при температуре 100°C. Выгруженную через 2.5 мин резиновую смесь гомогенизировали на вальцах ЛБ 250 100/100.

Вязкость по Муни резиновых смесей определяли в соответствии с DIN 53523 (части 2, 3, 4) на вискозиметре Муни MV 3000 Basic (*MonTech*, Бухен, Германия). Когезионную прочность определяли согласно ASTM D 6746-15 «Стандартный метод определения когезионной прочности и релаксации напряжений сырого каучука или невулканизированных

резиновых смесей» на универсальной испытательной машине AI-3000-U (*GOTECH Testing Machines Inc.* и *UGNLAB Testing Equipment*, Тайчжун, Тайвань).

Для определения физико-механических и эксплуатационных свойств резин на основе индивидуальных каучуков были изготовлены резиновые смеси следующего состава (в расчете на 100.0 мас. ч. каучука): стеариновая кислота (*ВитаХим*, Дзержинск, Россия) — 2.0 мас. ч., оксид цинка (*Эмпилс-цинк*, Ростов-на-Дону, Россия) — 5.0 мас. ч., Сульфенамид Ц (*ВитаХим*, Дзержинск, Россия) — 0.7 мас. ч., технический углерод N330 (*Ярославский технический углерод им. В.Ю. Орлова*, Ярославль, Россия) — 35.0 мас. ч., сера (*ВитаХим*, Дзержинск, Россия) — 2.25 мас. ч.

Операция декристаллизации каучуков перед смешением была аналогична ранее описанной. Пластикацию каучука и изготовление резиновых смесей проводили на вальцах ЛБ 320 160/160 (*Металлист*, Россия) согласно ASTM D3184-11 — для НК,

согласно ГОСТ 14925-79<sup>1</sup> — для синтетических полиизопренов.

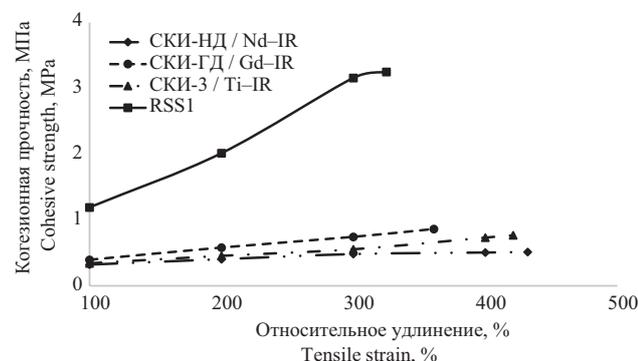
Вулканизационные характеристики резиновых смесей определяли при 150°C на безроторном реометре MDR3000 (*MonTech*, Бухен, Германия) согласно ISO 6502 (ASTM D 5289, DIN 53529).

Образцы резин вулканизовали в гидравлическом вулканизационном прессе с электрическим обогревом плит при температуре 150°C в течение оптимального времени вулканизации.

Физико-механические свойства резин определяли на универсальной испытательной машине AI-3000-U по ГОСТ 270-75<sup>2</sup>, эластичность по упругому отскоку — на приборе GT-7042-RDA (*GOTECH Testing Machines Inc.* и *UGNLAB Testing Equipment*, Тайчжун, Тайвань) по DIN 53512 (ISO 4662), твердость по Шору А — на приборе HT3000 (*MonTech*, Бухен, Германия) по ASTM D 2240 (DIN 53505), сопротивление резины истиранию при скольжении по возобновляемой поверхности — на приборе ABR3000 (*MonTech*, Бухен, Германия) по DIN 53516 (ISO 4649:2002 (E)).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты испытаний резиновых смесей на основе индивидуальных каучуков представлены на рис. 1.



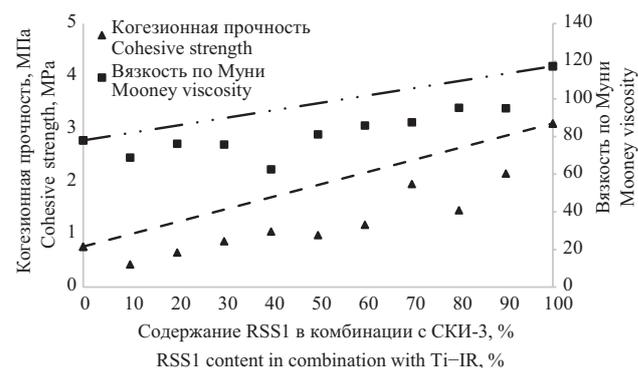
**Рис. 1.** Когезионная прочность резиновых смесей на основе RSS1 и синтетических полиизопренов

**Fig. 1.** Cohesive strength of rubber compounds based on RSS1 and synthetic polyisoprenes

Полученные результаты хорошо коррелируют с литературными данными. Высокая склонность к кристаллизации НК объясняет высокую когезионную прочность резиновой смеси на основе RSS1, которая значительно превышает значения этого показателя

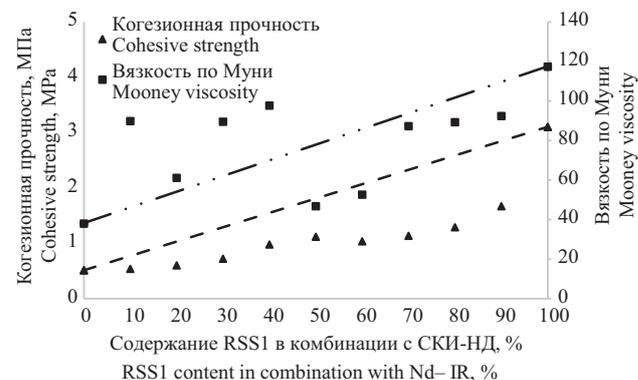
для смесей на основе всех рассмотренных синтетических полиизопренов. Следует также отметить, что практически отсутствуют различия в показателях когезионной прочности между каучуками, полученными на основе Ti- и Nd-катализаторов, а несколько более высокие значения для SKI-5 ГД в целом можно отнести к погрешности измерения прибора.

Также были рассмотрены смесевые композиции синтетических полиизопренов с НК RSS1 ввиду их частого использования в реальных рецептурах резин. Графические зависимости когезионной прочности и вязкости по Муни представлены на рис. 2–4.



**Рис. 2.** Зависимость когезионной прочности и вязкости по Муни резиновых смесей на основе комбинации каучуков SKI-3 и RSS1 от содержания RSS1

**Fig. 2.** Dependence of cohesive strength and Mooney viscosity of rubber mixtures based on combination of Ti-IR and RSS1 rubbers on RSS1 content

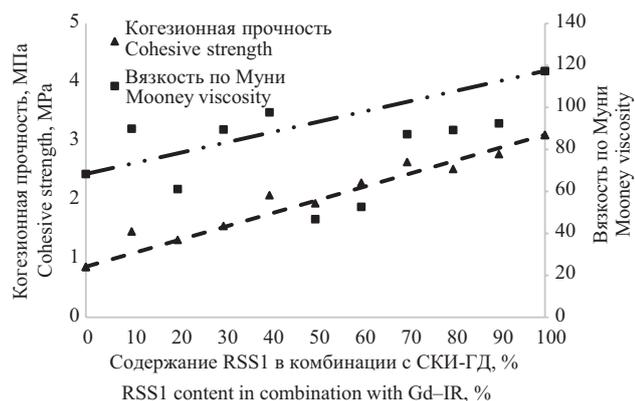


**Рис. 3.** Зависимость когезионной прочности и вязкости по Муни резиновых смесей на основе комбинации каучуков SKI-5 НД и RSS1 от содержания RSS1

**Fig. 3.** Dependence of cohesive strength and Mooney viscosity of rubber mixtures based on combination of Nd-IR and RSS1 rubbers on RSS1 content

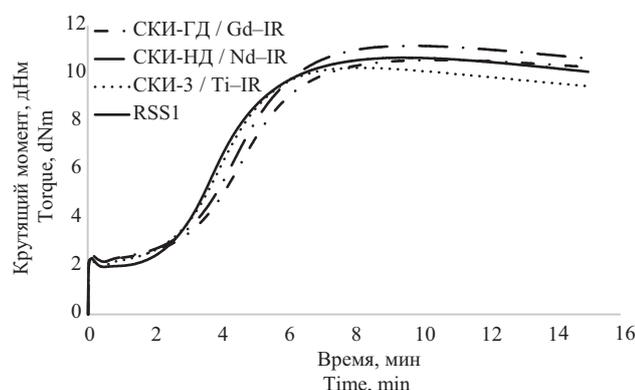
<sup>1</sup> ГОСТ 14925-79. Государственный стандарт Союза ССР. Каучук синтетический *цис*-изопреновый. Технические условия. М.: Издательство стандартов; 1988. [GOST 14925-79. State Standard of the USSR. Synthetic *cis*-isoprene rubber. Technical conditions. Moscow: Izdatel'stvo standartov; 1988.]

<sup>2</sup> ГОСТ 270-75. Межгосударственный стандарт. Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении. М.: Стандартинформ; 2008. [GOST 270-75. Interstate Standard. Rubber. Method for determining elastic-strength properties under tension. Moscow: Standartinform; 2008.]



**Рис. 4.** Зависимость когезионной прочности и вязкости по Муни резиновых смесей на основе комбинации каучуков СКИ-5 ГД и RSS1 от содержания RSS1

**Fig. 4.** Dependence of cohesive strength and Mooney viscosity of rubber mixtures based on combination of Gd-IR and RSS1 rubbers on RSS1 content



**Рис. 5.** Вулканизационные свойства резиновых смесей на основе различных полиизопренов (температура испытания 150°C)

**Fig. 5.** Vulcanization properties of rubber compounds based on various polyisoprenes

Существенный разброс показателей как вязкости по Муни, так и когезионной прочности, вероятнее всего, связаны с методикой изготовления смесей. Процесс вальцевания оказывает существенное влияние на молекулярную массу каучуков, которая уменьшается ввиду преобладающего процесса механодеструкции, а снижение молекулярной массы, как известно, приводит и к снижению рассматриваемых показателей [23]. Также важно отметить существенное отклонение экспериментальных значений показателей от прямой, построенной по принципу аддитивности для смесевых композиций. Замена даже 10% НК приводит к существенному снижению когезионной прочности. Несколько иная картина наблюдается в смесях с Gd-полиизопреном: наблюдаются существенно меньшие отклонения от прямой, построенной по принципу аддитивности.

Как для индивидуальных каучуков, так и для смесевых композиций снижение когезионной прочности резиновых смесей связаны с дефектами структуры синтетических полиизопренов (олигомеры, гель, низкомолекулярные фракции, разветвления, 3,4-звенья). Применение Nd-каталитических систем по сравнению с Ti-катализаторами позволило полностью убрать из каучука гель, *транс*-1,4-звенья и присоединения типа «голова–голова» и «хвост–хвост», однако выросло содержание 3,4-звеньев. Синтетический полиизопрен, полученный на основе Gd-каталитической системы, не содержит гель, а содержание 3,4-звеньев в нем ниже по сравнению с Nd-каучуком. Полученные результаты подтверждают, что содержание 3,4-звеньев играет важную роль в снижении склонности к кристаллизации изопреновых каучуков.

Для исследования влияния типа каучука на свойства резин нами были выбраны стандартные рецептуры резиновых смесей, вулканизационные характеристики которых приведены на рис. 5 и в табл. 2.

Полученные результаты практически не отличаются друг от друга для всех полиизопренов.

**Таблица 2.** Вулканизационные характеристики резиновых смесей (температура испытания 150°C)

**Table 2.** Vulcanization characteristics of rubber compounds (test temperature 150°C)

Смесь Mixture	$S'_{\min}$	$S'_{\max}$	$S'_{\max} - S'_{\min}$	Scorch time	$t_{C90}$
RSS1	1.97	10.66	8.69	2.51	6.11
СКИ-3 Ti-IR	1.99	10.24	8.25	2.4	5.69
СКИ-5 НД Nd-IR	2.18	11.15	8.97	2.66	6.56
СКИ-5 ГД Gd-IR	2.13	10.57	8.44	2.76	6.71

*Примечание:*  $S'_{\min}$  — минимальный крутящий момент,  $S'_{\max}$  — максимальный крутящий момент,  $S'_{\max} - S'_{\min}$  — разность максимального и минимального крутящих моментов, Scorch time — время подвулканизации,  $t_{C90}$  — оптимальное время вулканизации.

*Note:*  $S'_{\min}$  is the minimum torque,  $S'_{\max}$  is the maximum torque,  $S'_{\max} - S'_{\min}$  is the difference between the maximum and minimum torques, and  $t_{C90}$  is the optimal vulcanization time.

Несколько более высокая скорость вулканизации резины на основе каучука СКИ-3, вероятно, связана с наличием в каучуке олигомеров и геля.

Результаты физико-механических и ряда эксплуатационных свойств резин также свидетельствуют об отсутствии каких-либо существенных различий между рассматриваемыми каучуками (рис. 6 и 7).

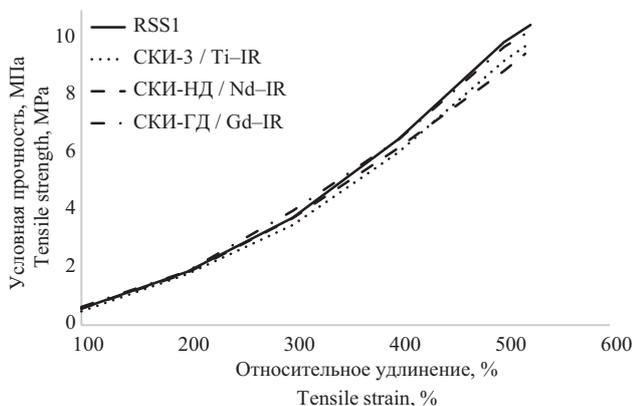


Рис. 6. Зависимость условного напряжения от относительного удлинения резин

Fig. 6. Dependence of conditional stress on the relative elongation of rubber

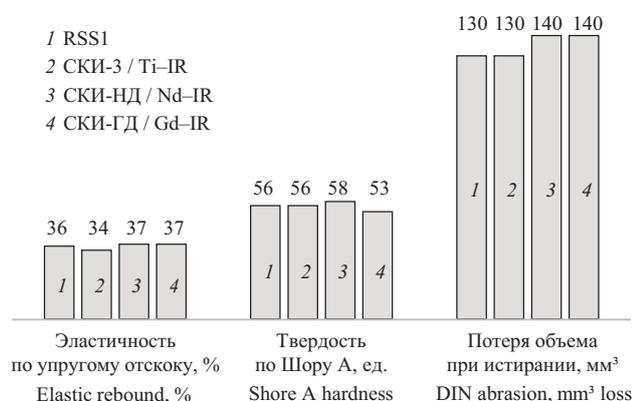


Рис. 7. Эксплуатационные свойства резин на основе различных полиизопренов

Fig. 7. Performance properties of rubbers based on various polyisoprenes

На значения этих показателей решающее влияние оказывает наличие активного наполнителя в рецептуре резиновых смесей.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

К сожалению, отсутствие результатов динамических испытаний делает проведенную работу по сравнению полиизопренов неполной и не позволяет сделать всеобъемлющие выводы о влиянии типа используемого при синтезе синтетического полиизопрена катализатора на свойства резиновых смесей и резин.

Однако уже сейчас можно говорить о перспективности использования гадолиния в производстве СКИ как с экономической точки зрения, так и с точки зрения создания более совершенной микроструктуры, поскольку низкая склонность к кристаллизации и высокие гистерезисные потери выпускаемых в настоящее время промышленностью СК по сравнению с НК существенно ограничивают их применение в шинной промышленности. Полученный на текущий момент объем экспериментальных данных является фундаментом для дальнейших исследований в данной области, что особенно актуально в нынешней ситуации, требующей разработки путей импортозамещения дорогого и зачастую недоступного зарубежного сырья.

## Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке договора на выполнение научно-исследовательской работы (А-107 от 25.03.2021 г.).

## Acknowledgments

The work was financially supported by the contract for the performance of research work (A-107 dated March 25, 2021).

## Вклад авторов

**А.А. Зуев** — анализ литературы по теме исследования, выполнение экспериментальных исследований, обсуждение полученных результатов, написание текста статьи.

**В.Л. Золотарев** — инициация исследования и разработка концепции его проведения, научное консультирование, внесение ценных научных замечаний в текст статьи.

**И.П. Левенберг** — формулировка проблемы и постановка задачи исследования, обсуждение полученных результатов.

**Л.А. Ковалева** — поиск и классификация литературных источников, выполнение экспериментальных исследований, оформление статьи в соответствии с требованиями издательства, обсуждение полученных результатов.

**И.Ш. Насыров** — синтез опытных образцов полиизопренов, обсуждение полученных результатов.

## Authors' contributions

**A.A. Zuev** — analyzing the literature on the research topic, performing experimental studies, discussing the results obtained, and writing the text of the article.

**V.L. Zolotarev** — initiation of the research and development of its concept, scientific advising, and making valuable scientific comments in the text of the article.

**I.P. Levenberg** — formulation of the problem and formulation of the research task, discussion of the results obtained.

**L.A. Kovaleva** — search and classification of literary sources, performance of experimental studies, design of the article in accordance with the requirements of the publishing house, and discussion of the obtained results.

**I.Sh. Nasyrov** — synthesis of polyisoprene prototypes, discussion of the results obtained.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.  
The authors declare no conflicts of interest.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фролкова А.К. К истинной пользе и славе Отечества. *Тонкие химические технологии*. 2020;15(6):7–8. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-6-7-8>
2. Золотарев В.Л., Левенберг И.П., Ковалева Л.А. Длинноцепочечные разветвления макромолекул 1,4-*цис*-полибутадиена. *Промышленное производство и использование эластомеров*. 2018;2:19–22. <https://doi.org/10.24411/2071-8268-2018-10203>
3. Золотарев В.Л., Левенберг И.П., Ковалева Л.А., Зюев А.А., Люсова Л.Р. *Цис*-1,4-полибутадиен и морозостойкость резин на его основе. *Промышленное производство и использование эластомеров*. 2020;3–4:3–7. <https://doi.org/10.24412/2071-8268-2020-3-4-3-7>
4. Золотарев В.Л., Левенберг И.П., Зюев А.А., Ковалева Л.А., Люсова Л.Р., Липатова А.А. Еще раз о 1,4-*цис*-полиизопренах. *Промышленное производство и использование эластомеров*. 2021;2:3–9. <https://doi.org/10.24412/2071-8268-2021-2-03-09>
5. Люсова Л.Р., Чернышов С.В. Изучение возможности модификации синтетического полиизопрена путем совмещения с высококогезионным полимером. *Промышленное производство и использование эластомеров*. 2022;1:40–44. <https://doi.org/10.24412/2071-8268-2022-1-40-44>
6. Чернышов С.В., Люсова Л.Р., Махмудова С.Р., Золотарев В.Л. Влияние 1,2-полибутадиена на свойства эластомерных материалов из синтетического полиизопрена. *Каучук и резина*. 2023;82(2):66–70. <https://doi.org/10.47664/0022-9466-2023-82-2-66-70>
7. Боброва И.И., Котова С.В., Наумова Ю.А. Исследование влияния стеарата кальция на свойства резиновых смесей и их вулканизатов на основе бутадиен-нитрильных каучуков. *Промышленное производство и использование эластомеров*. 2021;4:3–7. <https://doi.org/10.24412/2071-8268-2021-4-3-7>
8. Дулина О.А., Еськова Е.В., Тарасенко А.Д., Котова С.В. Влияние различных факторов на поверхностные свойства эластомерных материалов на основе бутадиен-нитрильных каучуков. *Тонкие химические технологии*. 2022;17(2):152–163. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-2-152-163>
9. Боброва И.И., Синельникова Л.Н., Котова С.В., Гамлицкий Ю.А. Исследование адгезионных свойств резин на основе различных марок бутадиен-нитрильных каучуков. *Каучук и резина*. 2022;81(6):292–297. <https://doi.org/10.47664/0022-9466-2022-81-6-292-297>
10. Боброва И.И., Котова С.В., Люсова Л.Р., Забуга Н.Н. Исследование модификаторов адгезии для резин на основе бутадиен-нитрильного каучука. *Промышленное производство и использование эластомеров*. 2022;2:18–23. <https://doi.org/10.24412/2071-8268-2022-2-18-23>
11. Волков А.О., Наумова Ю.А., Козлова А.О., Коновалова К.Д., Ковалева Л.А., Дорохов А.В. Влияние оксида цинка, легированного алюминием, на свойства эластомерной композиции на основе бутадиен-нитрильного каучука. *Известия Кабардино-Балкарского государственного университета*. 2022;XII(5):49–53.
12. Tanaka Y., Kawahara S., Tangpakdee J. Structural characterization of natural rubber. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*. 1997;50(1):6–11.
13. Золотарев В.Л. Российскому «титановому» СКИ – 45 лет. *Промышленное производство и использование эластомеров*. 2009;6:8–12.

## REFERENCES

1. Frolkova A.K. To the true benefit and glory of the Fatherland. *Fine Chem. Technol.* 2020;15(6):7–8 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-6-7-8>
2. Zolotaryov V.L., Levenberg I.P., Kovaleva L.A. Long-benchnenal branches of macromolecules 1,4-*cis*-polybutadiene. *Promyshlennoe proizvodstvo i ispol'zovanie elastomerov = Industrial Production and Use of Elastomers*. 2018;2:19–22 (in Russ.). <https://doi.org/10.24411/2071-8268-2018-10203>
3. Zolotaryov V.L., Levenberg I.P., Kovaleva L.A., Zuev A.A., Lyusova L.R. *Cis*-1,4-polybutadiene and frost resistance of rubber based on it. *Promyshlennoe proizvodstvo i ispol'zovanie elastomerov = Industrial Production and Use of Elastomers*. 2020;3–4:3–7 (in Russ.). <https://doi.org/10.24412/2071-8268-2020-3-4-3-7>
4. Zolotaryov V.L., Levenberg I.P., Zuev A.A., Kovaleva L.A., Lyusova L.R., Lipatova A.A. Once again about *cis*-1,4-polyisoprene rubber. *Promyshlennoe proizvodstvo i ispol'zovanie elastomerov = Industrial Production and Use of Elastomers*. 2021;2:3–9 (in Russ.). <https://doi.org/10.24412/2071-8268-2021-2-03-09>
5. Lyusova L.R., Chernyshov S.V. Study of the possibility of modifying synthetic polyisoprene by combining it with a highly cohesive polymer. *Promyshlennoe proizvodstvo i ispol'zovanie elastomerov = Industrial Production and Use of Elastomers*. 2022;1:40–44 (in Russ.). <https://doi.org/10.24412/2071-8268-2022-1-40-44>
6. Chernyshov S.V., Lyusova L.R., Makhmudova S.R., Zolotaryov V.L. The effect of 1,2-polybutadiene on the properties of elastomeric materials made of synthetic polyisoprene. *Kauchuk i rezina*. 2023;82(2):66–70 (in Russ.). <https://doi.org/10.47664/0022-9466-2023-82-2-66-70>
7. Bobrova I.I., Kotova S.V., Naumova Yu.A. Investigation of the calcium stearate influence on the rubber mixtures and their vulcanizates based on nitrile butadiene rubbers properties. *Promyshlennoe proizvodstvo i ispol'zovanie elastomerov = Industrial Production and Use of Elastomers*. 2021;4:3–7 (in Russ.). <https://doi.org/10.24412/2071-8268-2021-4-3-7>
8. Dulina O.A., Eskova E.V., Tarasenko A.D., Kotova S.V. Influence of various factors on surface properties of elastomeric materials based on nitrile butadiene rubbers. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2022;17(2):152–163 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-2-152-163>
9. Bobrova I.I., Sinelnikova L.N., Kotova S.V., Gamlitsky Yu.A. Adhesive properties of vulcanizates based on various butadiene-nitrile rubber grades investigation. *Kauchuk i rezina*. 2022;81(6):292–297 (in Russ.). <https://doi.org/10.47664/0022-9466-2022-81-6-292-297>
10. Bobrova I.I., Kotova S.V., Lyusova L.R., Zabuga N.N. Study of adhesion modifiers for rubbers based on nitrile butadiene rubber. *Promyshlennoe proizvodstvo i ispol'zovanie elastomerov = Industrial Production and Use of Elastomers*. 2022;2:18–23 (in Russ.). <https://doi.org/10.24412/2071-8268-2022-2-18-23>
11. Volkov A.O., Naumova Yu.A., Kozlova A.O., Konovalova K.D., Kovaleva L.A., Dorokhov A.V. The effect of aluminum-doped zinc oxide on the properties of an elastomeric composition based on nitrile rubber. *Izvestiya Kabardino-Balkarskogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of the Kabardino-Balkarian State University*. 2022;XII(5):49–53 (in Russ.).

14. Васильев В.А., Насыров И.Ш. *Отечественные промышленные стереорегулярные каучуки. Исследования и разработки*. Уфа: Гилем; 2018. 288 с. ISBN 978-5-88185-426-3
15. Золотарев В.Л. Еще раз о натрийбутадиеновом каучуке СКБ. *Промышленное производство и использование эластомеров*. 2010;4:3–6.
16. Потапов Е.Э., Гончарова Ю.Э., Имнадзе Е.Г., Лони́на Н.И. Химическая модификация эластомеров как способ получения синтетического аналога НК. *Каучук и резина*. 2004;1:48–57.
17. Рахматулина А.П., Чан Х.Т., Потапов Е.Э. Влияние количества белково-липидных комплексов, действующих в качестве модификатора, на характеристики резин на основе синтетического полиизопрена. *Каучук и резина*. 2019;78(6):350–355.
18. Васильев В.А., Хвостик Г.М., Смирнов В.П., Морозов Ю.В., Насыров И.Ш., Баженов Ю.П., Сланевский А.А. Модификация изопренового каучука моноэфирами малеиновой кислоты. *Каучук и резина*. 2010;6:2–6.
19. Борейко Н.П., Папков В.Н., Комаров Е.В. Предпосылки для разработки государственной программы создания искусственного аналога натурального каучука. *Каучук и резина*. 2019;78(6):380–383.
20. МасагUTOва Л.В. Еще раз о полиизопрене. (Исторический аспект). *Каучук и резина*. 2015;2:44–47.
21. Смирнова Л.А., Ковалев Н.Ф., Цыпкина И.М., Кормер В.А. Влияние молекулярных характеристик полиизопрена на качество смешения с техническим углеродом и свойства резиновых смесей. *Каучук и резина*. 1991;4:5–7.
22. Насыров И.Ш., Фаизова В.Ю., Жаворонков Д.А., Шурупов О.К., Васильев В.А. Натуральный и синтетический *cis*-полиизопрены. Часть 2. Свойства СКИ мировых производителей и российских торговых марок производства ОАО «Синтез-Каучук». *Промышленное производство и использование эластомеров*. 2020;3–4:45–55.
23. Куперман Ф.Е. *Новые каучуки для шин: приоритетные требования, методы оценки*. М.: Научно-технический центр «НИИШП»; 2005. 329 с. ISBN 5-98746-005-0
12. Tanaka Y., Kawahara S., Tangpakdee J. Structural characterization of natural rubber. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*. 1997;50(1):6–11.
13. Zolotaryov V.L. “Titanic” IR. *Promyshlennoe proizvodstvo i ispol'zovanie elastomerov = Industrial Production and Use of Elastomers*. 2009;6:8–12 (in Russ.).
14. Vasil'ev V.A., Nasyrov I.Sh. *Otechestvennye promyshlennye stereoregulyarnye kauchuki. Issledovaniya i razrabotki (Domestic Industrial Stereoregular Rubbers. Research and Development)*. Ufa: Gilem; 2018. 288 p. (in Russ.). ISBN 978-5-88185-426-3
15. Zolotaryov V.L. Once again about BR sodium butadiene rubber. *Promyshlennoe proizvodstvo i ispol'zovanie elastomerov = Industrial Production and Use of Elastomers*. 2010;4:3–6 (in Russ.).
16. Potapov E.E., Goncharova Yu.E., Imnadze E.G., Lonina N.I. Chemical modification of elastomers as a method for obtaining a synthetic analogue of NK. *Kauchuk i rezina*. 2004;1:48–57 (in Russ.).
17. Rakhmatullina A.P., Chan Kh.T., Potapov E.E. Effect of the amount of protein-lipid complexes acting as a modifier on the characteristics of synthetic polyisoprene vulcanisates. *Kauchuk i rezina*. 2019;78(6):350–355 (in Russ.).
18. Vasil'ev V.A., Khvostik G.M., Smirnov V.P., Morozov Yu.V., Nasyrov I.Sh., Bazhenov Yu.P., Slanevskii A.A. Modification of Isoprene rubber with maleic acid monoesters. *Kauchuk i rezina*. 2010;6:2–6 (in Russ.).
19. Boreyko N.P., Papkov V.N., Komarov E.V. Prerequisites for the development of a state program to create an artificial analogue of natural rubber. *Kauchuk i rezina*. 2019;78(6):380–383 (in Russ.).
20. Masagutova L.V. Once more on polyisoprene. (Historical aspect). *Kauchuk i rezina*. 2015;2:44–47 (in Russ.).
21. Smirnova L.A., Kovalev N.F., Tsyapkina I.M., Kormer V.A. Influence of the molecular characteristics of polyisoprene on the quality of mixing with carbon black and the properties of rubber compounds. *Kauchuk i rezina*. 1991;4:5–7 (in Russ.).
22. Nasyrov I.Sh., Faizova V.Yu., Zhavoronkov D.A., Shurupov O.K., Vasiliev V.A. Natural rubber and synthetic *cis*-polyisoprene. Part 2. Properties of polyisoprenes of global manufacturers and Russian brands production of *Sintez-Kauchuk*. *Promyshlennoe proizvodstvo i ispol'zovanie elastomerov = Industrial Production and Use of Elastomers*. 2020;3–4:45–55 (in Russ.).
23. Kuperman F.Ye. *Novye kauchuki dlya shin: prioritnyye trebovaniya, metody otsenki (New Rubbers for Tires: Priority Requirements, Evaluation Methods)*. Moscow: NIISHP; 2005. 329 p. (in Russ.). ISBN 5-98746-005-0

## Об авторах

**Зуев Антон Алексеевич**, к.т.н., доцент 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: zuev\_aa@mirea.ru. Scopus Author ID 57525558100, SPIN-код РИНЦ 1068-1663, <https://orcid.org/0000-0003-0507-9427>

**Золотарев Валентин Лукьянович**, к.х.н., советник генерального директора, ООО «Макрохем-Р» (123610, Россия, Москва, Краснопресненская набережная, д. 12). E-mail: zolotarev.valentin@yandex.ru. SPIN-код РИНЦ 7821-8813

**Левенберг Игорь Павлович**, учредитель ООО «Макрохем-Р» (123610, Россия, Москва, Краснопресненская набережная, д. 12). E-mail: Igor.Levenberg@makrochem.com

**Ковалева Людмила Александровна**, к.т.н., доцент кафедры химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева, Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: kovaleva\_l@mirea.ru. Scopus Author ID 56055705000, SPIN-код РИНЦ 2833-5264, <https://orcid.org/0000-0002-9949-8464>

**Насыров Ильдус Шайхитдинович**, к.х.н., заместитель генерального директора по развитию (по науке), АО «Синтез-Каучук» (453110, Россия, Республика Башкортостан, Стерлитамак, ул. Техническая, д. 14). E-mail: nasyrovish@mail.ru. Scopus Author ID 6603373003, <https://orcid.org/0000-0001-8273-3651>

### About the authors

**Anton A. Zuev**, Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, F.F. Koshelev Department of Chemistry and Technology of Elastomer Processing, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: zuev\_aa@mirea.ru. Scopus Author ID 57525558100, RSCI SPIN-code 1068-1663, <https://orcid.org/0000-0003-0507-9427>

**Valentin L. Zolotarev**, Cand. Sci. (Chem.), Advisor to the General Director, Macrochem-R (12, Krasnopresnenskaya nab., Moscow, 123610, Russia). E-mail: zolotarev.valentin@yandex.ru. RSCI SPIN-code 7821-8813

**Igor P. Levenberg**, Founder of Macrochem-R (12, Krasnopresnenskaya nab., Moscow, 123610, Russia). E-mail: Igor.Levenberg@makrochem.com

**Lyudmila A. Kovaleva**, Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, F.F. Koshelev Department of Chemistry and Technology of Elastomer Processing, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: kovaleva\_l@mirea.ru. Scopus Author ID 56055705000, RSCI SPIN-code 2833-5264, <https://orcid.org/0000-0002-9949-8464>

**Ildus Sh. Nasyrov**, Cand. Sci. (Chem), Deputy General Director for Development (for Science), Sintez-Kauchuk (14, Technicheskaya ul., Sterlitamak, The Republic of Bashkortostan, 453100, Russia). E-mail: nasyrovish@mail.ru. Scopus Author ID 6603373003, <https://orcid.org/0000-0001-8273-3651>

УДК 621.039.7

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-2-149-162>



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

## Исследование механических и теплофизических свойств кристаллических матриц для иммобилизации высокоактивных отходов

И.В. Кузнецов<sup>1</sup>, А.Ю. Зобкова<sup>1</sup>, М.Ю. Каленова<sup>1</sup>, А.С. Щепин<sup>1</sup>, О.Н. Будин<sup>1</sup>,  
В.А. Степанов<sup>2</sup>, И.М. Мельникова<sup>1</sup>, О.И. Стефановская<sup>3</sup>, К.В. Клемазов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ведущий научно-исследовательский институт им. Б.Н. Ласкорина, Москва, 115524 Россия

<sup>2</sup> Обнинский институт атомной энергетики, Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Обнинск, Калужская область, 249039 Россия

<sup>3</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Российская академия наук, Москва, 119071 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: [ivan7501966@mail.ru](mailto:ivan7501966@mail.ru)

### Аннотация

**Цели.** Целью работы являлось подтверждение соответствия механических и теплофизических свойств титанатно-цирконатных минералоподобных матриц, предназначенных для иммобилизации редкоземельно-актинидной фракции высокоактивных отходов (ВАО) российским требованиям, предъявляемым к конечным формам радиоактивных отходов, направляемых на захоронение. Матрицы имеют структуры пирохлора ( $\text{Nd}_2\text{ZrTiO}_7$ ) и орторомбического титаната редкоземельных элементов ( $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}+\text{TiO}_2$ ). Применительно к фракционированным радиоактивным отходам данный тип матриц более предпочтителен по сравнению с консервативными алюмофосфатными и боросиликатными стеклами благодаря большей емкости и лучшей химической, термической и радиационной устойчивости.

**Методы.** Синтез минералоподобных матриц осуществляли путем переплавки гранулированного прекурсора, состоящего из минералообразующих оксидов металлов и раствора, имитирующего редкоземельно-актинидную фракцию ВАО, в индукционном плавителе с холодным тиглем. Исследование температуропроводности проводили методом лазерной вспышки; теплоемкость образцов матриц измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии; пределы прочности на изгиб и сжатие определяли с помощью универсальных испытательных машин; модули упругости (Юнга) измеряли акустическим методом. Температурные коэффициенты линейного расширения находили с помощью высокотемпературного dilatометра.

**Результаты.** Установлено, что пределы прочности матриц ( $\text{Nd}_2\text{ZrTiO}_7$ ) и ( $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}+\text{TiO}_2$ ) составляют 150–179 и 20.6–57.8 МПа при сжатии и изгибе соответственно. Модули Юнга варьируются от  $3.7 \cdot 10^7$  до  $2.15 \cdot 10^8$  кН/м<sup>2</sup>. Значения теплопроводности при повышении температуры от 50 до 500°C имеют выраженную тенденцию к уменьшению от 1.71 до 0.91 Вт/(м·К). Температурные коэффициенты линейного расширения увеличиваются от  $6.96 \cdot 10^{-6}$  до  $1.01 \cdot 10^{-5}$  К<sup>-1</sup> в том же температурном интервале.

**Выводы.** Комплексные исследования титанатно-цирконатных минералоподобных матриц показали, что их механические и теплофизические свойства в ряде случаев существенно превосходят минимальные требования нормативной документации, предъявляемые к конечным формам ВАО.

### Ключевые слова

высокоактивные отходы, пирохлор, орторомбический титанат, прочность, теплопроводность

Поступила: 28.04.2023

Доработана: 29.05.2023

Принята в печать: 11.03.2024

## Для цитирования

Кузнецов И.В., Зобкова А.Ю., Каленова М.Ю., Щепин А.С., Будин О.Н., Степанов В.А., Мельникова И.М., Стефановская О.И., Клемазов К.В. Исследование механических и теплофизических свойств кристаллических матриц для иммобилизации высокоактивных отходов. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(2):149–162. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-2-149-162>

## RESEARCH ARTICLE

# A study of the mechanical and thermophysical properties of crystal matrices for the immobilization of high-level wastes

Ivan V. Kuznetsov<sup>1</sup>✉, Anna Yu. Zobkova<sup>1</sup>, Maya Yu. Kalenova<sup>1</sup>,  
Andrey S. Shchepin<sup>1</sup>, Oleg N. Budin<sup>1</sup>, Vladimir A. Stepanov<sup>2</sup>,  
Irina M. Melnikova<sup>1</sup>, Olga I. Stefanovskaya<sup>3</sup>, Kirill V. Klemazov<sup>2</sup>

<sup>1</sup> B.N. Laskorin Leading Research Institute, Moscow, 115524 Russia

<sup>2</sup> Obninsk Institute of Atomic Energy, National Research Nuclear University MEPhI, Obninsk, Kaluga oblast, 249039 Russia

<sup>3</sup> A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: [ivan7501966@mail.ru](mailto:ivan7501966@mail.ru)

## Abstract

**Objectives.** The aim of the study was to confirm the compliance of the mechanical and thermophysical properties of titanate-zirconate mineral-like matrices intended for immobilization of the rare-earth-actinide fraction of high-level waste (HLW) with pyrochlore structures ( $\text{Nd}_2\text{ZrTiO}_7$ ) and orthorhombic titanate of rare earth elements ( $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}+\text{TiO}_2$ ) with the Russian requirements for the final forms of radioactive waste sent for disposal. With regard to fractionated radioactive waste, this type of matrix is preferable when compared with conservative aluminophosphate and borosilicate glasses. This is due to larger capacity, and a better level of chemical, thermal, and radiation resistance.

**Methods.** The synthesis of mineral-like matrices was carried out by remelting a granular precursor consisting of mineral-forming metal oxides and a solution imitating the rare earth-actinide fraction of HLW in an induction furnace with a cold crucible. The thermal diffusivity was determined by the laser flash method. The heat capacity of the matrix samples was measured by differential scanning calorimetry. Ultimate flexural and compressive strengths were determined using universal test machines. The elastic moduli (Young's) were measured by the acoustic method. The temperature coefficients of linear expansion were determined using a high-temperature dilatometer.

**Results.** The ultimate strength of the matrices ( $\text{Nd}_2\text{ZrTiO}_7$ ) and ( $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}+\text{TiO}_2$ ) was found to be 150–179 and 20.6–57.8 MPa in compression and bending respectively. Young's moduli vary from  $3.7 \cdot 10^7$  to  $2.15 \cdot 10^8$  kN/m<sup>2</sup>. With an increase in temperature from 50 to 500°C, the values of thermal conductivity have a pronounced tendency to decrease from 1.71 to 0.91 W/(m·K). The temperature coefficients of linear expansion increase from  $6.96 \cdot 10^{-6}$  to  $1.01 \cdot 10^{-5}$  K<sup>-1</sup> in the same temperature range.

**Conclusions.** Comprehensive studies of titanate-zirconate mineral-like matrices show that their mechanical and thermal properties in certain cases significantly exceed the minimum requirements of regulatory documentation for the final forms of HLW.

## Keywords

high-level waste, pyrochlore, orthorhombic titanate, strength, thermal conductivity

Submitted: 28.04.2023

Revised: 29.05.2023

Accepted: 11.03.2024

## For citation

Kuznetsov I.V., Zobkova A.Yu., Kalenova M.Yu., Shchepin A.S., Budin O.N., Stepanov V.A., Melnikova I.M., Stefanovskaya O.I., Klemazov K.V. A study of the mechanical and thermophysical properties of crystal matrices for the immobilization of high-level wastes. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(2):149–162. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-2-149-162>

## ВВЕДЕНИЕ

Образование значительных объемов высокоактивных отходов (ВАО) при переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) (варианты PUREX-процесса<sup>1</sup>) является препятствием для широкомасштабного развития современной ядерной энергетики [1, 2]. Согласно рекомендациям Международного агентства по атомной энергии<sup>2</sup> и действующим нормативным актам стран, эксплуатирующих атомные электростанции, жидкие ВАО подлежат кондиционированию с целью сокращения объема и перевода в конечную форму, пригодную для экологически безопасного длительного хранения и захоронения в геологические формации на глубине не менее 500 м [1–5]. Получаемая матрица должна обладать химической, термической и радиационной устойчивостью, сохранять изолирующую способность на протяжении не менее 1000 лет<sup>3</sup>.

В настоящее время в мире промышленно реализовано два технологических подхода по иммобилизации жидких ВАО в матричные материалы. На ПО «Маяк» применяется универсальная алюмофосфатная стекломатрица (АФС), характеризующаяся относительно невысокой температурой синтеза 900–1050°C и уникальной способностью включать в свой состав широкий спектр элементов и соединений, в том числе значительные количества молибдена и оксида алюминия, источником которого служит топливо мобильных энергетических установок [6–8]. В среднем в Российской Федерации ежегодно образуется до 74 м<sup>3</sup>/год остеклованных ВАО, направляемых на временное хранение. После 2025 г. количество должно увеличиться до 200 м<sup>3</sup>/год, что существенно обострит проблему создания новых хранилищ и рационального использования их площадей<sup>4</sup>.

Во Франции и Великобритании используются более специализированные конечные формы — боросиликатные стекла, обладающие несколько большей емкостью по радионуклидам до 18.8 мас. % [8–9]. Плотность матрицы составляет при этом около 2.85 т/м<sup>3</sup>. Однако даже при достижении таких сравнительно высоких показателей объем ВАО,

направляемый на хранение и/или захоронение, значителен и составляет 0.1–0.11 м<sup>3</sup>/т ОЯТ [10].

Пожалуй, единственным решением, приемлемым с точки зрения обеспечения экологической безопасности при обращении с жидкими ВАО и относительной экономической эффективности, может выступать фракционирование [11–18]. Внедрение процесса предполагает максимальное извлечение энергетических нуклидов с целью возврата в ядерный топливный цикл и принятое в качестве генеральной линии дожигание в быстром или жидкосолевым реакторах. При этом невостребованные продукты деления разделяются на несколько фракций по принципу схожести химических свойств, что позволяет подобрать оптимальный состав конечной формы. Более реалистичные к промышленной реализации сценарии фракционирования предполагают выделять из раствора ВАО:

- редкоземельно-актинидную (РЗЭ-актинидную) фракцию, образующуюся после извлечения урана, плутония и нептуния, содержащую преимущественно лантаниды, америций и кюрий (до 3.5 и 0.44 мас. % от общего количества металлов в растворе), а также следы U, Pu и Np [11–18];
- цезий-стронциевую фракцию, насыщенную активными и стабильными изотопами Cs и Sr, а также Ba, доля которого может составлять до 26% от общей массы металлов [11–19].

Одной из перспективных форм для иммобилизации РЗЭ-актинидной фракции являются кристаллические матрицы [11], обладающие высокой емкостью по радионуклидам, плотностью, термической, химической и радиационной устойчивостью [20–22]. Их долговременная стабильность подтверждается длительным существованием структурно идентичных минералов в жестких условиях земной коры [23]. К настоящему моменту проведено множество фундаментальных исследований, подтверждающих обозначенные выше преимущества, однако цельное, всестороннее и структурированное обоснование их применимости отсутствует. В связи с этим не существует нормативной базы, регламентирующей качество кристаллических матриц, что также ограничивает их промышленное освоение.

<sup>1</sup> Plutonium-Uranium Recovery by Extraction.

<sup>2</sup> <https://www.iaea.org/ru>. Дата обращения 25.03.2023. / Accessed March 25, 2023.

<sup>3</sup> Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии. Критерии приемлемости радиоактивных отходов для захоронения. НП-093-14. *Ядерная и радиационная безопасность*. 2015;77:(3):59–82. <https://docs.secnrs.ru/documents/nps/НП-093-14/НП-093-14.pdf>. Дата обращения 23.03.2023. [Federal Standards and Rules in the Field of Atomic Energy. Criteria for Accepting Radioactive Waste for Disposal. NP-093-14. *Nuclear and Radiation Safety*. 2015;77:(3):59–82. <https://docs.secnrs.ru/documents/nps/НП-093-14/НП-093-14.pdf>. Accessed March 23, 2023.]

<sup>4</sup> Семенов М.А. Вопросы подготовки РАО 2-го класса к захоронению. Материалы научно-технического семинара «Обращение с ОЯТ и РАО в ЗЯТЦ»; 27 мая 2021; Москва, Россия: АО «ВНИИИМ имени А.А. Бочвара»; 2021. [https://bochvar.ru/materialy-konferentsiy/06%20Семенов%20М.А.%20\(ФГУП%20ПО%20Маяк\)%20-%20Презентация.pdf](https://bochvar.ru/materialy-konferentsiy/06%20Семенов%20М.А.%20(ФГУП%20ПО%20Маяк)%20-%20Презентация.pdf). Дата обращения 27.03.2023. [Semyonov M.A. Issues of preparation of class 2 radioactive waste for disposal. Proceedings of the Scientific and Technical Seminar “SNF and RW Management at ZNFC,” May 27, 2021; Moscow, Russia. A.A. Bochvar VNIINM; 2021. [https://bochvar.ru/materialy-konferentsiy/06%20Семенов%20М.А.%20\(ФГУП%20ПО%20Маяк\)%20-%20Презентация.pdf](https://bochvar.ru/materialy-konferentsiy/06%20Семенов%20М.А.%20(ФГУП%20ПО%20Маяк)%20-%20Презентация.pdf). Accessed March 27, 2023.]

Согласно действующим нормативам, отвержденные ВАО подлежат захоронению в геологические формации глубиной до нескольких сотен метров [24]. Одними из важнейших качественных характеристик конечных форм являются механические и теплофизические свойства. Пределы прочности при изгибе и сжатии определяют сохранение целостности матрицы при транспортировочных операциях и воздействии давления геологической среды в пункте конечного размещения. Недостаточная прочность блоков матриц может привести к образованию трещин и разломов с развитой поверхностью, что снижает устойчивость материала к выщелачиванию.

Теплопроводность матрицы характеризует ее устойчивость к перегреву вследствие распада инкорпорированных радионуклидов. Также показатель влияет на предельные доли включаемых ВАО и размеры слитка, обеспечивающих приемлемый разогрев матрицы. Низкая теплопроводность может привести к локальному перегреву матрицы, сопровождающемуся механическим напряжением и, в итоге, приводящим к разрушению матрицы.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) влияет на изменение размеров слитка матрицы в процессе падения ее тепловыделения, обусловленного распадом короткоживущих радионуклидов. Показатель критически важен на этапе выбора контейнера; значения ТКЛР конечной формы и материала ее упаковки не должны существенно различаться.

Целью работы являлось подтверждение соответствия механических и теплофизических свойств титанатно-цирконатных минералоподобных матриц, предназначенных для иммобилизации РЗЭ-актинидной фракции ВАО действующим требованиям российского законодательства, которые предъявляются к конечным формам направляемых на захоронение радиоактивных отходов.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В настоящей работе испытывались следующие виды кристаллических матриц для иммобилизации РЗЭ-актинидной фракции:

- со структурой титанатно-цирконатного пироклора  $\text{Ln}_2\text{ZrTiO}_7$  (до 62 мас. %  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ );
- фаза орторомбического титаната РЗЭ и рутила  $\text{Ln}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}+\text{TiO}_2$  (до 33 мас. %  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ).

Выбор указанных кристаллических матриц обусловлен их универсальностью, выражающейся в способности включать РЗЭ-актинидную фракцию с различным соотношением An : Ln (актинидов и лантаноидов). Данное решение удобно с технологической точки зрения, т.к. не накладывает жестких ограничений на процесс фракционирования.

Матричные материалы синтезировали с использованием оригинального способа, включающего получение гранулированного предшественника из неактивного имитатора жидких ВАО и твердых минералообразователей с последующей переплавкой в высокочастотной индукционной печи с холодным тиглем (ИПХТ). Получаемые матрицы представляли собой слитки диаметром 120 мм и высотой ~120 мм. Перед проведением испытаний исследуемый материал проходил входной контроль на соответствие фазового и химического составов заданным с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой Vista PRO (*Varian*, Австралия) и порошкового рентгеновского дифрактометра ДРОН-4М (ПО «Буревестник», СССР). Расшифровку рентгенодифракционных данных и идентификацию фаз осуществляли в программном пакете Match! (*Crystalimpact GmbH*, Германия) и базе данных ICDD-2<sup>5</sup>.

Кристаллические матрицы с подтвержденными характеристиками разделяли на образцы для исследований механических и теплофизических свойств. Фрагментацию материала и обработку поверхностей осуществляли с помощью прецизионных станков: отрезного Mecatome T210 (*Presi SAS*, Франция) и шлифовально-полировального Mecatech 234 (*Presi SAS*, Франция) соответственно. Конфигурации образцов и ссылки на методики испытаний, в соответствии с требованиями которых они изготавливались, представлены в табл. 1.

На рис. 1 показан внешний вид образцов, на рис. 2 — дифракционная картина матриц со структурами пироклора (а) и орторомбического титаната (b).

Определение прочности при сжатии и изгибе проводили на универсальной испытательной машине LFM-50 (*Walter+Bai*, Швейцария). Конечные значения параметров рассчитывали как средние арифметические в серии измерений. Модули Юнга измеряли акустическим методом путем фиксации времени прохождения через образец ультразвукового сигнала с частотой 2.5 МГц. Скорость распространения ( $v_l$ ) ультразвуковых продольных волн определяли по формуле (1):

$$v_l = \frac{l}{t_2 - t_1}, \quad (1)$$

где  $l$  — длина образца, м;  $t_1$  — время пробега ультразвуковых волн с образцом, с;  $t_2$  — время прохождения ультразвуковых волн без образца, с.

Модуль Юнга ( $E$ ) рассчитывали по формуле (2):

$$E = v_l^2 \times \rho, \quad (2)$$

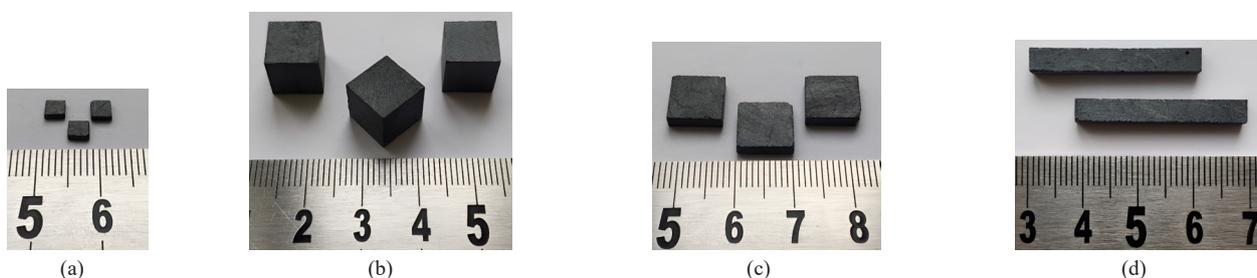
где  $\rho$  — плотность, кг/м<sup>3</sup>.

<sup>5</sup> International Center for Diffraction Data. <https://www.icdd.com/>. Дата обращения 10.03.2023. / Accessed March 10, 2023.

**Таблица 1.** Номенклатура образцов минералоподобных матриц (МПМ), изготовленных для исследования механических и теплофизических свойств

**Table 1.** Nomenclature of mineral-like matrices (MLMs) samples made for the mechanical and thermophysical properties study

Определяемое свойство Properties	Типоразмеры образцов, мм Sample sizes, mm	Нормативный документ Regulatory act	Количество подготовленных образцов, шт Number of prepared samples, pcs		
			Пиррохлор Pyrochlore structure	Орторомбический титанат Orthorhombic titanate structure	
Прочность на изгиб, упругий модуль при изгибе Flexural strength, flexural modulus	Балка квадратного сечения 4.5 × 4.5 × 35.0 Square beam 4.5 × 4.5 × 35.0	ГОСТ 24409-80 <sup>6</sup> GOST R 24409-80 <sup>6</sup>	14	15	
Прочность на сжатие, модуль Юнга при сжатии Compressive strength, Young's modulus in compression	Куб со стороной 10 Cube with a side of 10	ГОСТ Р 57606-2017 (ИСО 20504:2006) <sup>7</sup> GOST R 57606-2017 (ISO 20504:2006) <sup>7</sup>	21	19	
Теплопроводность Thermal conductivity	Температуропроводность Thermal diffusivity	Прямоугольный параллелепипед 10.0 × 10.0 × 2.5 Rectangular parallelepiped 10.0 × 10.0 × 2.5	ГОСТ Р 24409-80 ASTM E1461-13 <sup>8</sup>	3	4
	Теплоемкость Heat capacity	Квадратная пластина 3.4 × 3.4 × 1.0 Square plate 3.4 × 3.4 × 1.0	ГОСТ 24409-80 ASTM E1269-11 <sup>9</sup> GOST R 24409-80 ASTM E1269-11 <sup>9</sup>	3	3
ТКЛР Linear expansion temperature coefficient (LETC)	Балка квадратного сечения 4 × 4 × 30 Square beam 4 × 4 × 30	ГОСТ Р 57743-2017 (ИСО 17139:2014) <sup>10</sup> GOST R 57743-2017 (ISO 17139:2014) <sup>10</sup>	5	3	



**Рис. 1.** Внешний вид образцов МПМ различного типоразмера: (а) образцы для определения теплоемкости; (б) образцы для определения предела прочности при сжатии; (с) образцы для определения температуропроводности; (д) образцы для определения предела прочности при изгибе

**Fig. 1.** Appearance of MLMs samples of various sizes: (a) heat capacity determining samples; (b) compressive strength determining samples; (c) thermal diffusivity determining samples; (d) ultimate strength in bending determining samples

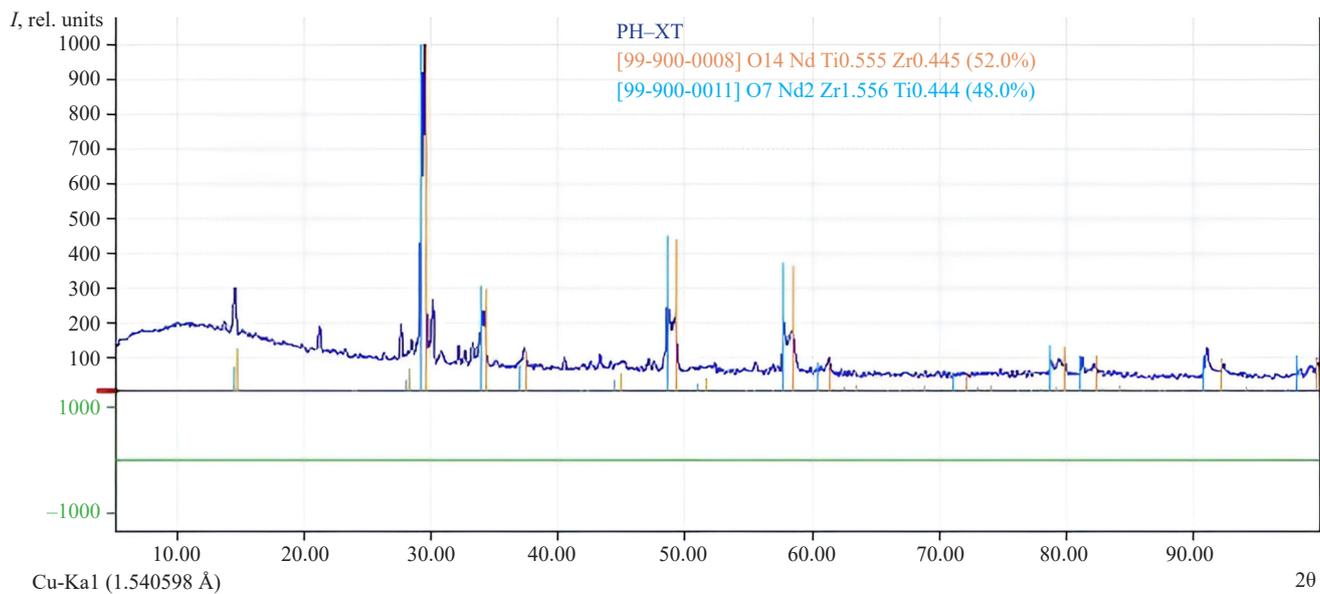
<sup>6</sup> ГОСТ 24409-80. Межгосударственный стандарт. Материалы керамические электротехнические. Методы испытаний. М.: Стандартинформ; 2005. [GOST 24409-80. Interstate Standard. Ceramic electrotechnical materials. Methods of testing. Moscow: Standartinform; 2005.]

<sup>7</sup> ГОСТ Р 57606-2017 (ИСО 20504:2006). Национальный стандарт Российской Федерации. Композиты керамические. Метод испытания на сжатие при нормальной температуре. М.: Стандартинформ; 2017. [GOST R 57606-2017 (ISO 20504:2006). National Standard of the Russian Federation. Fine ceramics. Test method for compressive behavior of continuous fiber-reinforced composites at room temperature, MOD. Moscow: Standartinform; 2017.]

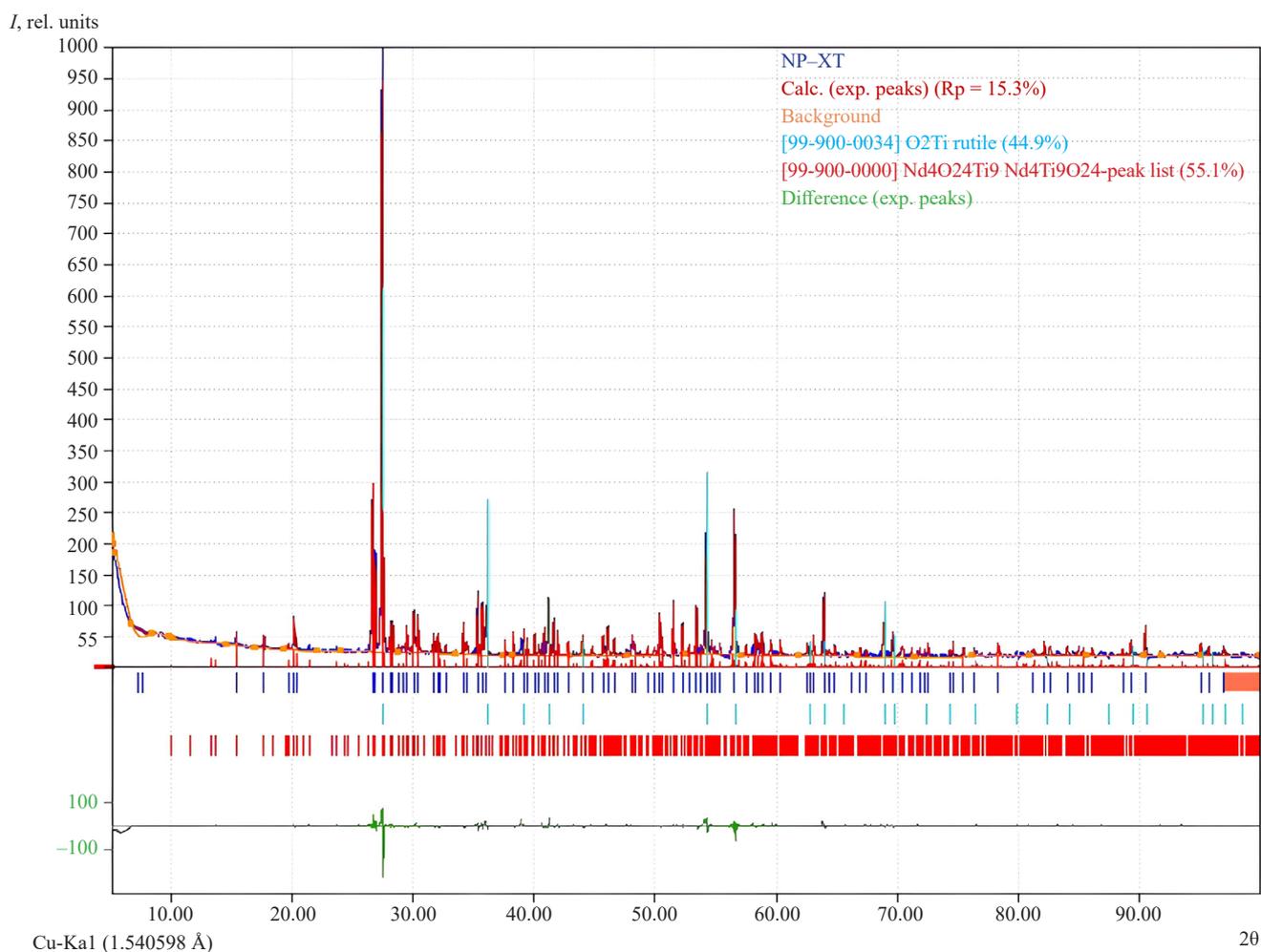
<sup>8</sup> ASTM E1461-13. Standard Test Method for Thermal Diffusivity by the Flash Method. <https://www.astm.org/e1461-13.html>. Дата обращения 15.01.2023. / Accessed January 15, 2023.

<sup>9</sup> ASTM E1269-11. Standard Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning Calorimetry.

<sup>10</sup> ГОСТ Р 57743-2017 (ИСО 17139:2014). Национальный стандарт Российской Федерации. Композиты керамические. Определение теплового расширения. М.: Стандартинформ; 2017. [GOST R 57743-2017 (ISO 17139:2014). National Standard of the Russian Federation. Fine ceramics. Thermophysical properties of ceramic composites — Determination of thermal expansion, MOD. Moscow: Standartinform; 2017.]



(a)



(b)

**Рис. 2.** Диффрактограммы синтезированных матриц: (а) титанатно-цирконатная матрица со структурой пирохлора; (б) матрица со структурой орторомбического титаната РЗЭ

**Fig. 2.** Synthesized matrices X-ray diffraction patterns: (a) titanate-zirconate matrix with the pyrochlore structure; (b) matrix with the structure of orthorhombic REE titanate

Теплопроводность определяли расчетным методом на основании измеренных значений теплоемкости и температуропроводности по формуле (3):

$$\lambda = 1000000 \times a \times c \times \rho, \quad (3)$$

где  $a$  — коэффициент температуропроводности,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $c$  — удельная теплоемкость,  $\text{Дж}/(\text{г}\cdot\text{К})$ ;  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности,  $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ ;  $\rho$  — плотность материала,  $\text{т}/\text{м}^3$ .

Определение теплоемкости проводили на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 404 F1 (Netzsch, ФРГ). Температуропроводность определяли с помощью измерителя теплофизических параметров твердых тел LFA 457 (Netzsch, ФРГ), использующего принцип лазерной вспышки [25, 26]. В обоих видах испытаний для каждого вида матриц проводилось по три параллельных измерения в диапазоне  $50\text{--}500^\circ\text{C}$  с шагом  $50^\circ\text{C}$  при скорости нагрева печи  $3^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

ТКЛР определяли с применением горизонтально-го dilatометра с толкателем DIL 402 (Netzsch, ФРГ) в диапазоне температур от  $20$  до  $500^\circ\text{C}$  с шагом  $20^\circ\text{C}$ , скорость нагрева печи составляла  $3^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как упоминалось ранее, в Российской Федерации единственной аттестованной конечной формой для иммобилизации ВАО является АФС, требования к ее качеству приведены в ГОСТ Р 50926-96<sup>11</sup>. Исходными данными для формирования нормативного документа послужили показатели стекла, получаемого на ПО «Маяк» при отверждении коллективного потока жидких ВАО, образующихся при переработке ОЯТ различного генезиса. Для матриц с кристаллической структурой указанный стандарт применим весьма ограничено ввиду принципиальных отличий природы исследуемых материалов. Вместе с тем можно предположить, что перспективные матричные материалы будут внедряться в случае достижения ими сопоставимых или превосходящих значений по сравнению с представленными в нормативном документе. В связи с этим показатели физических свойств ГОСТ Р 50926-96 выбраны в качестве базовых для сравнения. Результаты испытаний с референтными значениями стандарта представлены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты исследования механических и теплофизических свойств

Table 2. Results of the study of mechanical and thermophysical properties

Вид испытаний Type of test	Показатели из ГОСТ Р 50926-96 GOST R 50926-96 requirements	Измеренные значения Measured values	
		Пирохлор $\text{Ln}_2\text{TiZrO}_7$ Pyrochlore $\text{Ln}_2\text{TiZrO}_7$	Орторомбический титанат РЗЭ $\text{Ln}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}+\text{TiO}_2$ Orothorhombic REE titanate $\text{Ln}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}+\text{TiO}_2$
Теплопроводность в интервале температур от $20$ до $500^\circ\text{C}$ , $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ Thermal conductivity in the temperature range from $20$ to $500^\circ\text{C}$ , $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$	1–2	0.91–1.18	1.54–1.71
ТКЛР в интервале температур от $20$ до $500^\circ\text{C}$ , $\text{К}^{-1} \cdot 10^{-6}$ , не более LETС in the temperature range from $20$ to $500^\circ\text{C}$ , $\text{K}^{-1} \cdot 10^{-6}$ , no more than	9	9.12–10.10	6.96–7.88
Модуль Юнга при сжатии, $\text{кН}/\text{м}^2$ , не менее Young's modulus in compression, $\text{kN}/\text{m}^2$ , no less than	$5.4 \cdot 10^7$	$1.78 \cdot 10^8$	$2.15 \cdot 10^8$
Предел прочности на сжатие, МПа, не менее Ultimate compressive strength, МПа, no less than	9	$179 \pm 26$	$150 \pm 10$
Предел прочности на изгиб, МПа, не менее Bending strength, МПа, no less than	41	$57.8 \pm 3.9$	$20.6 \pm 4.0$

<sup>11</sup> ГОСТ Р 50926-96. Государственный стандарт Российской Федерации. Отходы высокоактивные отвержденные. Общие технические требования. М.: Госстандарт России; 1997. [GOST R 50926-96. State Standard of the Russian Federation. High level solidified waste. General technical requirements. Moscow: Gosstandart Rossii; 1997.]

Как видно из данных табл. 2, значения модуля Юнга кристаллических матриц со структурами пироклора и орторомбического титаната РЗЭ достигают значений  $2.15 \cdot 10^8$  кН/м<sup>2</sup>, что весьма существенно превосходит требования, предъявляемые к остеклованным ВАО ( $5.4 \cdot 10^7$  кН/м<sup>2</sup>). Тем самым снимаются вопросы штабелирования при контейнеризации, промежуточном хранении и захоронении.

Измеренные пределы прочности при сжатии укладываются в диапазон, свойственный распространённым техническим оксидным керамикам — от 30 МПа для строительной керамики до 300 МПа для технического корунда. Пределы прочности для пироклора и орторомбического титаната РЗЭ составили 179 и 150 МПа соответственно, в то время как для АФС данный показатель составляет 9 МПа.

Обычно предел прочности на сжатие керамического материала и модуль Юнга характеризуются величинами одного порядка. Многократная разница, наблюдаемая в случае исследуемых матриц, обусловлена присутствием в образцах некоторого количества пор. Усредненные показатели пределов прочности при изгибе составили 20.6 и 57.8 МПа для кристаллических матриц со структурами пироклора и орторомбического титаната РЗЭ соответственно. Полученные значения в 4–7 раз ниже показателей, измеренных при сжимающих нагрузках, что типично для конструкционной керамики. Как известно, изгиб является частным случаем одновременных сжатия и растяжения [27]. Ожидается низкий показатель обусловлен в том числе кристаллической структурой, сравнительно плохо воспринимающей изгибающие

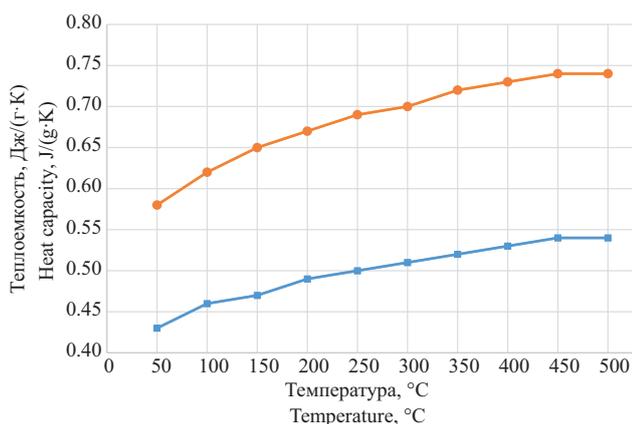
нагрузки. Нивелировать эту особенность предполагается на этапе конструирования инженерных барьеров. Необходимая жесткость упаковки должна быть обеспечена боковой стенкой невозвратного контейнера, используемого для промежуточного хранения и захоронения.

Результаты определения теплоемкости образцов МПМ в диапазоне температур 50–500 °С представлены на рис. 3.

Коэффициенты температуропроводности получали путем сравнения экспериментальной термограммы с теоретической моделью. Результаты определения, усредненные по трем параллельным измерениям образцов матриц каждого вида, представлены на рис. 4.

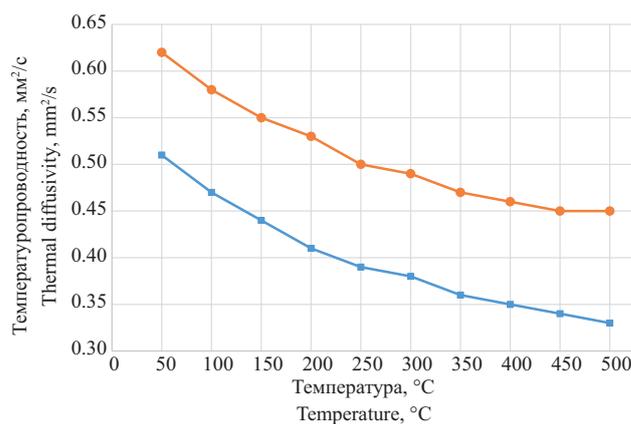
Зависимости теплопроводностей матриц от температуры, полученные расчетным путем, приведены на рис. 5.

Как видно из приведенных зависимостей, на теплопроводность материала существенно влияет его химический состав. Теплопроводность матрицы со структурой орторомбического титаната РЗЭ выше во всем диапазоне исследуемых температур, что, по-видимому, обусловлено вкладом фазы рутила, собственный показатель которого весьма высок и достигает 5.3 Вт/(м·К) при 473 К [31]. Показатели испытанных матриц варьируются от 0.9 до 1.7 Вт/(м·К) и практически полностью укладываются в диапазон 1–2 Вт/(м·К), регламентированный ГОСТ Р 50926-96. В целом же значения теплопроводности обеих матриц близки к характерному для оксидных керамик диапазону 0.8–1.5 Вт/(м·К), вариации внутри



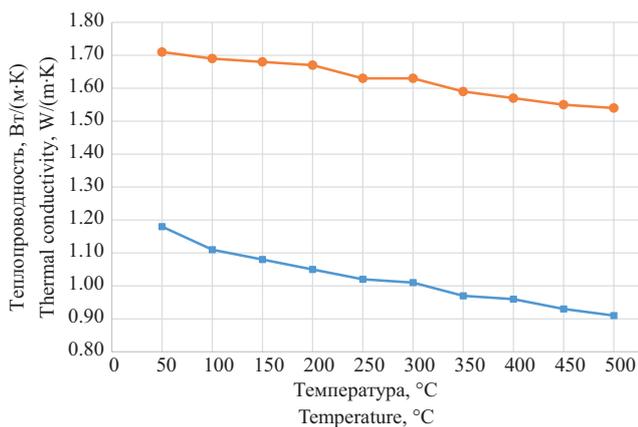
**Рис. 3.** Зависимости удельной теплоемкости кристаллических матриц от температуры (квадраты, синяя линия — матрица со структурой пироклора; круги, рыжая линия — матрица со структурой орторомбического титаната РЗЭ)

**Fig. 3.** Dependencies of the crystalline matrices specific heat on temperature (squares, blue line — a matrix with a pyrochlore structure; circles, red line — a matrix with structure of an orthorhombic REE titanate)



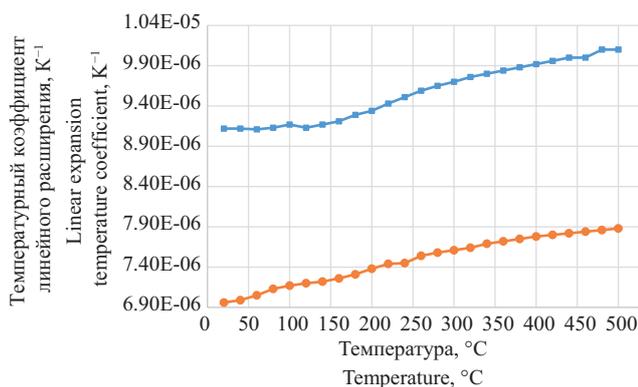
**Рис. 4.** Зависимости удельной температуропроводности кристаллических матриц от температуры (квадраты, синяя линия — матрица со структурой пироклора; круги, рыжая линия — матрица со структурой орторомбического титаната РЗЭ)

**Fig. 4.** Dependencies of the crystalline matrices specific thermal diffusivity on temperature (squares, blue line — a matrix with a pyrochlore structure; circles, red line — a matrix with structure of an orthorhombic REE titanate)



**Рис. 5.** Зависимости коэффициентов теплопроводности кристаллических матриц от температуры (квадраты, синяя линия — матрица со структурой пироклора; круги, рыжая линия — матрица со структурой орторомбического титаната РЗЭ)

**Fig. 5.** Dependencies of the thermal conductivity coefficients of crystalline matrices on temperature (squares, blue line — a matrix with a pyrochlore structure; circles, red line — a matrix with structure of anorthorhombic REE titanate)



**Рис. 6.** Зависимости ТКЛР матриц от температуры (квадраты, синяя линия — матрица со структурой пироклора; круги, рыжая линия — матрица со структурой орторомбического титаната РЗЭ)

**Fig. 6.** Dependence of the matrices thermal expansion coefficient on temperature (squares, blue line — a matrix with a pyrochlore structure; circles, a red line — a matrix with an orthorhombic REE titanate structure)

которого обусловлены различиями химического состава и пористости материалов. К известным исключениям можно отнести керамики на основе  $Al_2O_3$ , теплопроводность которых в диапазоне 100–1000°C может составлять от 30 до 6 Вт/(м·К). Снижение теплопроводности также типично для неметаллических материалов. Увеличение показателя может наблюдаться только в области температур выше 600°C для кварцевого стекла и нескольких типов полупрозрачных материалов для теплового излучения.

Определение ТКЛР осуществлялось в диапазоне температур от 20 до 500°C с шагом 20°C при скорости нагрева 3°C/мин. Испытания матрицы со структурой пироклора проводили для пяти параллельных образцов, со структурой орторомбического титаната РЗЭ — для трех. Результаты измерений представлены в графическом виде на рис. 6.

Как видно из рис. 6, в обоих случаях наблюдается плавный рост ТКЛР с увеличением температуры, что типично для подавляющего большинства видов технических керамик [29]. Увеличение показателя с ростом температуры является обычным для большинства твердых веществ и, в случае исследуемых материалов, свидетельствует об отсутствии аллотропных преобразований в процессе нагрева, при которых возможно снижение объема. Флуктуации, наблюдаемые при 100 и 240°C на кривых матриц со структурами пироклора и орторомбического титаната РЗЭ, обусловлены, по-видимому, погрешностями измерений.

Стоит отметить, что теплофизические и механические свойства исследуемых матриц близки к типичным показателям технической керамики и в основном соответствуют либо превосходят характеристики АФС, используемых для иммобилизации ВАО.

Таким образом, можно не без основания предвзительно заключить, что кристаллические матрицы способны полноценно выполнять функцию конечных форм для иммобилизации соответствующих фракций ВАО. Применение материалов данного типа позволит повысить долговременную безопасность площадок промежуточного хранения и пунктов глубинного захоронения кондиционированных отходов. Особенности матриц, обусловленные их кристаллической структурой, не являются ограничением к их применению и нивелируются качествами инженерных барьеров, в частности, первичной упаковкой.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы определены механические и теплофизические свойства кристаллических матриц для иммобилизации РЗЭ-актинидной фракции, полученной в укрупненном масштабе с использованием способа, совмещающего гранулированного предшественника и его плавку в ИПХТ.

Установлено, что пределы прочности при сжатии матриц со структурами пироклора и орторомбического титаната РЗЭ в ~17–20 раз превосходят показатель, регламентированный для АФС. Данное обстоятельство указывает на возможность безопасного обращения с конечным продуктом в ходе манипуляций на этапах внутриобъектового перемещения, транспортировки к месту захоронения и, собственно, при захоронении.

Пределы прочности при изгибе меньше показателей стекла до 50%, что обусловлено природой кристаллического материала, плохо воспринимающего растягивающие нагрузки. Однако эта особенность может быть нивелирована жесткостью первичной упаковки.

Величины коэффициентов теплопроводности в интервале температур 50–500°C составляют от 0.91 до 1.71 Вт/(м·К) в зависимости от состава матрицы. ТКЛР характеризуется достаточно низкими значениями  $(7-10) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , что сравнимо с показателями корунда  $(8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1})$  и кварцевого стекла  $(8.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1})$ .

В целом, механические и теплофизические свойства МПМ сопоставимы или превосходят регламентированные показатели консервативных конечных форм, что, в дополнение к другим преимуществам, подтверждает перспективность их применения для иммобилизации фракционированных отходов.

При внедрении технологии иммобилизации фракционированных ВАО необходимо уделить внимание разработке специализированных невозвратных контейнеров, учитывающих ТКЛР кристаллических матриц и сравнительно небольшие пределы прочности при изгибе.

## Благодарности

Проект в рамках единого отраслевого тематического плана Госкорпорации «Росатом» (ЕОП) ЕОП-ТЦПМ-25.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Путилов А.В., Воробьев А.Г., Бугаенко М.В. Стратегия и практика обращения с радиоактивными отходами и их геологического захоронения. *Горный журнал*. 2015;10:6–10. <https://doi.org/10.17580/gzh.2015.10.01>
2. Гупало Т.А., Чистяков В.Н., Фещенко А.И., Суворова А.А., Шадрин А.Ю., Шмидт О.В. Кормилицын М.В., Осипенко А.Г. Технико-экономическое моделирование технологических схем подготовки высокоактивных отходов от переработки отработавшего ядерного топлива для окончательной изоляции. *Вопросы радиационной безопасности*. 2012;4(68):38–48.
3. Линге И.И., Уткин С.С., Кулагина Т.А., Трохов Н.Н. Подземная исследовательская лаборатория на участке «Енисейский» Нижнеканского массива Красноярского края. *Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии*. 2019;12(7):830–841.
4. Дорофеев А.Н., Большов Л.А., Линге И.И., Уткин С.С., Савельева Е.А. Стратегический мастер-план исследований в обоснование безопасности сооружения, эксплуатации и закрытия пункта глубинного захоронения радиоактивных отходов. *Радиоактивные отходы*. 2017;1(1):34–43.
5. Кочкин Б.Т., Богатов С.А. Перспективы использования скважинной концепции для удаления РАО в России. *Радиоактивные отходы*. 2022;2(19):85–99. <https://doi.org/10.25283/2587-9707-2022-2-85-99>

## Acknowledgments

The project was undertaken under the Unified Industry Thematic Plan of Rosatom State Corporation ЕОП-ТТсРМ-25.

## Вклад авторов

**М.Ю. Каленова, И.В. Кузнецов, О.И. Стефановская, В.А. Степанов** — выбор направления и методическое сопровождение исследования.

**М.Ю. Каленова, И.В. Кузнецов, А.Ю. Зобкова** — подготовка рукописи.

**И.М. Мельникова, А.С. Щепин, К.В. Клемазов** — сбор данных.

**О.Н. Будин, К.В. Клемазов, В.А. Степанов, И.М. Мельникова** — анализ и интерпретация результатов.

**А.С. Щепин, О.Н. Будин** — синтез образцов и пробоподготовка.

## Authors' contributions

**M.Yu. Kalenova, I.V. Kuznetsov, O.I. Stefanovskaya, V.A. Stepanov** — study concept and methodological support.

**M.Yu. Kalenova, I.V. Kuznetsov, A.Yu. Zobkova** — draft manuscript preparation.

**I.M. Melnikova, A.S. Shchepin, K.V. Klemazov** — data collection.

**O.N. Budin, V.A. Stepanov, K.V. Klemazov, I.M. Melnikova** — analysis and interpretation of results.

**A.S. Shchepin, O.N. Budin** — specimen synthesis and sample preparation.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare no conflict of interest.*

## REFERENCES

1. Putilov A.V., Vorobiev A.G., Bugaenko M.V. The strategy and practice of radioactive waste management and their geological disposal. *Gornyi Zhurnal = Mining J*. 2015;10:6–10 (in Russ.). <https://doi.org/10.17580/gzh.2015.10.01>
2. Gupalo T.A., Chistyakov V.N., Feshchenko A.I., Suvorova A.A., Shadrin A.Yu., Schmidt O.V. Kormilitsyn M.V., Osipenko A.G. Technical and economic modeling of technological schemes of preparation of high level wastes from processing of spent nuclear fuel for final isolation. *Voprosy radiatsionnoi bezopasnosti = Issues of Radiation Safety*. 2012;4(68):38–48 (in Russ.).
3. Linge I.I., Utkin S.S., Kulagina T.A., Trokhov N.N. Underground research laboratory in “the Yenisei” section of the Nizhnekansky massif of the Krasnoyarsk Region. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Journal of the Siberian Federal University. Series: Technics and Technologies*. 2019;12(7):830–841 (in Russ.).
4. Dorofeev A.N., Bolshov L.A., Linge I.I., Utkin S.S., Savelyeva E.A. Strategic master plan for R&D demonstrating the safety of construction, operation and closure of a deep geological disposal facility for radioactive waste. *Radioaktivnye otkhody = Radioactive Waste*. 2017;1(1):34–43 (in Russ.).

6. Кудрявцев Е.Г., Хаперская А.В. Проблемы обращения с отработавшим ядерным топливом в России и перспективы их решения. *Российский химический журнал*. 2010;54(3):8–11.
7. Глаголенко Ю.В., Дзекун Е.Г., Дрожко Е.Г., Медведев Г.М., Ровный С.И., Сулов А.П. Стратегия обращения с радиоактивными отходами на производственном объединении «Маяк». *Вопросы радиационной безопасности*. 1996;2:3–10.
8. Ожован М.И., Полуэктов П.П. Стекла для иммобилизации ядерных отходов. *Природа*. 2010;3(1135):3–11.
9. Алой А.С., Блохин А.И., Блохин П.А., Ковалев Н.В. Радиационные характеристики боросиликатного стекла, содержащего высокоактивные отходы. *Радиоактивные отходы*. 2020;3(12):93–100. <https://doi.org/10.25283/2587-9707-2020-3-93-100>
10. Алой А.С., Трофименко А.В., Кольцова Т.И., Никандрова М.В. Физико-химические характеристики остеклованных модельных ВАО ОДЦ ГХК. *Радиоактивные отходы*. 2018;4(5):67–75.
11. Логунов М.В., Ворошилов Ю.А., Бабаин В.А., Скобцов А.С. Опыт освоения, промышленной эксплуатации и оптимизации комплексной экстракционно-осадительной технологии фракционирования жидких высокоактивных отходов на ПО «МАЯК». *Радиохимия*. 2020;62(6):463–484. <https://doi.org/10.31857/S0033831120060027>
12. Тананаев И.Г., Мясоедов Б.Ф. Методы и подходы к технологическому выделению ценных радионуклидов из отработавшего ядерного топлива. *Радиохимия*. 2016;58(3):222–228.
13. Баторшин Г.Ш., Кириллов С.Н., Смирнов И.В., Сарычев Г.А., Тананаев И.Г., Фёдорова О.В., Мясоедов Б.Ф. Комплексное выделение ценных компонентов из техногенных радиоактивных отходов как вариант создания рентабельного ЗЯТЦ. *Вопросы радиационной безопасности*. 2015;3(79):30–36.
14. Salvatores M., Palmiotti G. Radioactive waste partitioning and transmutation within advanced fuel cycles: Achievements and challenges. *Progress in Particle and Nuclear Physics*. 2011;66(1):144–166. <https://doi.org/10.1016/j.pnpnp.2010.10.001>
15. Мамчи́ч М.В., Голецкий Н.Д., Ткаченко Л.И., Визный А.Н., Наумов А.А., Белова Е.В., Пузиков Е.А., Зильберман Б.Я. Разработка и проверка схемы фракционирования ВАО с использованием экстрагента TODGA в «легком» растворителе. *Радиохимия*. 2021;63(4):372–380. <https://doi.org/10.31857/S0033831121040092>
16. Wei Y.Z., Wang X.P., Liu R.Q., Wu Y., Usuda S., Arai T. An advanced partitioning process for key elements separation from high level liquid waste. *Sci. China Chem*. 2012;55(9):1726–1731. <https://doi.org/10.1007/s11426-012-4697-4>
17. Iqbal M., Waheed K., Rahat S.B., Lee T.M., Lee M.S. An overview of molecular extractants in room temperature ionic liquids and task specific ionic liquids for the partitioning of actinides/lanthanides. *J. Radioanal. Nuclear Chem*. 2020;325(1):1–31. <https://doi.org/10.1007/s10967-020-07199-1>
18. Nayak P.K., Kumaresan R., Venkatesan K.A., Antony M.P., Vasudeva Rao P.R. A New Method for Partitioning of Trivalent Actinides from High-Level Liquid Waste. *Sep. Sci. Technol*. 2013;48(9):1409–1416. <https://doi.org/10.1080/01496395.2012.737401>
19. Awwad N.S. Introductory Chapter: From the Cradle to the Grave for the Nuclear Fuel Cycle. In: Awwad N.S. (Ed.). *Nuclear Power Plants – The Processes from the Cradle to the Grave*. London: IntechOpen; 2021. 168 p. <https://doi.org/10.5772/intechopen.87697>
5. Kochkin B.T., Bogatov S.A. Borehole RW disposal concept and prospects of its implementation in Russia. *Radioaktivnye otkhody = Radioactive Waste*. 2022;2(19):85–99 (in Russ). <https://doi.org/10.25283/2587-9707-2022-2-85-99>
6. Kudryavtsev E.G. Khaperskaya A.V. Problems of SNF handling in Russia and prospects for their solution. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal = Russ. Chem. J*. 2010;54(3):8–11 (in Russ.).
7. Glagolenko Yu.V., Dzekun E.G., Drozhko E.G. Medvedev G.M., Rovnyi S.I., Suslov A.P. Strategy for handling radioactive waste at the Mayak production association. *Voprosy radiatsionnoi bezopasnosti = Issues of Radiation Safety*. 1996;2:3–10 (in Russ.).
8. Ozhovan M.I., Poluektov P.P. Glasses for immobilization of nuclear waste. *Priroda J*. 2010;3(1135):3–11 (in Russ.).
9. Aloy A.S., Blokhin A.I., Blokhin P.A., Kovalev N.V. Radiation characteristics of borosilicate glass containing high-level waste. *Radioaktivnye otkhody = Radioactive Waste*. 2020;3(12):93–100 (in Russ.). <https://doi.org/10.25283/2587-9707-2020-3-93-100>
10. Aloy A.S., Trofimenko A.V., Koltsova T.I., Nikandrova M.V. Physico-chemical characteristics of vitrified simulated HLW at EDC MCC. *Radioaktivnye otkhody = Radioactive Waste*. 2018;4(5):67–75 (in Russ.).
11. Logunov M.V., Voroshilov Yu.A., Babain V.A., Skobtsov A.S. Experience of Mastering, Industrial Exploitation, and Optimization of the Integrated Extraction–Precipitation Technology for Fractionation of Liquid High-Activity Wastes at Mayak Production Association. *Radiochemistry*. 2020;62(6):700–722. <https://doi.org/10.1134/S1066362220060028> [Original Russian Text: Logunov M.V., Voroshilov Yu.A., Babain V.A., Skobtsov A.S. Experience of Mastering, Industrial Exploitation, and Optimization of the Integrated Extraction–Precipitation Technology for Fractionation of Liquid High-Activity Wastes at Mayak Production Association. *Radiokhimiya*. 2020;62(6):463–484 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0033831120060027> ]
12. Tananaev I.G., Myasoedov B.F. Commercial recovery of valuable radionuclides from spent nuclear fuel: Methods and approaches. *Radiochemistry*. 2016;58(3):257–264. <https://doi.org/10.1134/S1066362216030061> [Original Russian Text: Tananaev I.G., Myasoedov B.F. Commercial recovery of valuable radionuclides from spent nuclear fuel: Methods and approaches. *Radiokhimiya*. 2016;58(3):222–228 (in Russ.).]
13. Batorshin G.Sh., Kirillov S.N., Smirnov I.V., Sarychev G.A., Tananaev I.G., Fedorova O.V., Myasoedov B.F. Complex extraction of valuable components from anthropogenic waste as an option of establishing cost-effective closed nuclear fuel cycle. *Voprosy radiatsionnoi bezopasnosti = Issues of Radiation Safety*. 2015;3(79):30–36 (in Russ.).
14. Salvatores M., Palmiotti G. Radioactive waste partitioning and transmutation within advanced fuel cycles: Achievements and challenges. *Progress in Particle and Nuclear Physics*. 2011;66(1):144–166. <https://doi.org/10.1016/j.pnpnp.2010.10.001>
15. Mamchich M.V., Goletsky N.D., Tkachenko L.I., Vyznyi A.N., Naumov A.A., Puzikov E.A., Zil'berman B.Y., Belova E.V. Development and Verification of a Scheme for Fractionation of HAWs with TODGA Extractive Agent in a “Light” Diluent. *Radiochemistry*. 2021;63(4):462–469. <https://doi.org/10.1134/S1066362221040093> [Original Russian Text: Mamchich M.V., Goletsky N.D., Tkachenko L.I., Vyznyi A.N., Naumov A.A., Belova E.V., Puzikov E.A., Zil'berman B.Y. Development and Verification of a Scheme for Fractionation of HAWs with TODGA Extractive Agent in a “Light” Diluent. *Radiokhimiya*. 2021;63(4):372–380 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0033831121040092> ]

20. Богданов Р.В., Кузнецов Р.А., Епи́махов В.Н., Олейник М.С., Епи́махов Т.В. *Способ иммобилизации стронций-цезиевой фракции высокоактивных отходов включением в геокерамические матрицы*: Пат. RU 2561508С1. Заявка № 2014117398/07, заявл. 29.04.2014; опубл. 27.08.2015. Бюл. № 24.
21. Юдинцев С.В., Никольский М.С., Никонов Б.С., Мальковский В.И. Матрицы для изоляции актинидных отходов в глубоком скважинном хранилище. *Доклады Академии наук*. 2018;480(2):217–222. <https://doi.org/10.7868/S0869565218140177>
22. Алексеева Л.С., Нохрин А.В., Каразанов К.О., Орлова А.И., Болдин М.С., Ланцев Е.А., Мурашов А.А., Чувильдеев В.Н. Исследование механических свойств и стойкости к термоудару мелкозернистой керамики YAG:ND/SiC. *Неорганические материалы*. 2022;58(2):209–214.
23. Юдинцев С.В. Изоляция фракционированных отходов ядерной энергетики. *Радиохимия*. 2021;63(5):403–430. <https://doi.org/10.31857/S0033831121050014>
24. Юдинцев С.В. Титанаты лантанидов – потенциальные матрицы для иммобилизации актинидных отходов. *Доклады Академии наук*. 2015;460(4):453–458. <https://doi.org/10.7868/S0869565215040192>
25. Баранов В.Г., Тенишев А.В., Лунёв А.В., Покровский С.А., Хлунов А.В. Высокотемпературные измерения температуропроводности реакторных материалов методом лазерной вспышки. *Ядерная физика и инжиниринг*. 2011;2(4):291–302.
26. Головин Ю.И., Тюрин А.И., Головин Д.Ю., Самодуров А.А. Определение коэффициента температуропроводности прозрачных материалов модифицированным методом лазерной вспышки. *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. 2020;84(7):1004–1009. <https://doi.org/10.31857/S036767652007011X>
27. Межецкий Г.Д., Загребин Г.Г., Решетник Н.Н. *Сопротивление материалов*. 5-ое изд. М.: Дашков и К; 2016. 432 с.
28. Охотин А.С. *Теплопроводность твердых тел*. М.: Энергоатомиздат; 1984. 312 с.
29. Толкачева А.С., Павлова И.А. *Общие вопросы технологии тонкой керамики*. Екатеринбург: Изд-во УрФУ; 2018. 184 с.
16. Wei Y.Z., Wang X.P., Liu R.Q., Wu Y., Usuda S., Arai T. An advanced partitioning process for key elements separation from high level liquid waste. *Sci. China Chem*. 2012;55(9):1726–1731. <https://doi.org/10.1007/s11426-012-4697-4>
17. Iqbal M., Waheed K., Rahat S.B., Lee T.M., Lee M.S. An overview of molecular extractants in room temperature ionic liquids and task specific ionic liquids for the partitioning of actinides/lanthanides. *J. Radioanal. Nuclear Chem*. 2020;325(1):1–31. <https://doi.org/10.1007/s10967-020-07199-1>
18. Nayak P.K., Kumaresan R, Venkatesan K.A., Antony M.P., Vasudeva Rao P.R. A New Method for Partitioning of Trivalent Actinides from High-Level Liquid Waste. *Sep. Sci. Technol*. 2013;48(9):1409–1416. <https://doi.org/10.1080/01496395.2012.737401>
19. Awwad N.S. Introductory Chapter: From the Cradle to the Grave for the Nuclear Fuel Cycle. In: Awwad N.S. (Ed.). *Nuclear Power Plants – The Processes from the Cradle to the Grave*. London: IntechOpen; 2021. 168 p. <https://doi.org/10.5772/intechopen.87697>
20. Bogdanov R.V., Kuznetsov R.A., Epimakhov V.N., Oleinik M.S., Epimakhov T.V. *Method for immobilization of strontium-cesium fraction of highly active wastes by incorporation into geo-ceramic matrices*: Pat. RU2561508C1. Publ. 27.08.2015 (in Russ.).
21. Yudin S.V., Nikolskii M.S., Nikonov B.S., Malkovskii V.I. Matrices for isolation of actinide wastes in a deep well repository. *Dokl. Earth Sci*. 2018;480(1):631–636. <https://doi.org/10.1134/S1028334X18050203> [Original Russian Text: Yudin S.V., Nikolskii M.S., Nikonov B.S., Malkovskii V.I. Matrices for isolation of actinide wastes in a deep well repository. *Doklady Akademii Nauk*. 2018;480(2):217–222 (in Russ.). <https://doi.org/10.7868/S0869565218140177>]
22. Alekseeva L.S., Nokhrin A.V., Karazanov K.O., et al. Mechanical Properties and Thermal Shock Resistance of Fine-Grained Nd:YAG/SiC Ceramics. *Inorg. Mater*. 2022;58(2):199–204. <https://doi.org/10.1134/S0020168522020017> [Original Russian Text: Alekseeva L.S., Nokhrin A.V., Karazanov K.O., Orlova A.I., Boldin M.S., Lantsev E.A., Murashov A.A., Chuvildeev V.N. Mechanical Properties and Thermal Shock Resistance of Fine-Grained Nd:YAG/SiC Ceramics. *Neorganicheskie Materialy*. 2022;58(2):209–214 (in Russ.)]
23. Yudin S.V. Isolation of Separated Waste of Nuclear Industry. *Radiochemistry*. 2021;63(5):527–555. <https://doi.org/10.1134/S1066362221050015> [Original Russian Text: Yudin S.V. Isolation of Separated Waste of Nuclear Industry. *Radiokhimiya*. 2021;63(5):403–430 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0033831121050014>]
24. Yudin S.V. Lanthanide titanates as promising matrices for immobilization of actinide wastes. *Dokl. Earth Sci*. 2015;460(2):130–136. <https://doi.org/10.1134/S1028334X15020051> [Original Russian Text: Yudin S.V. Lanthanide titanates as promising matrices for immobilization of actinide wastes. *Doklady Akademii Nauk*. 2015;460(4):453–458 (in Russ.). <https://doi.org/10.7868/S0869565215040192> ]
25. Baranov V.G., Tishchev A.V., Lunev A.V., Pokrovskii S.A., Khlunov A.V. High-temperature measurements of thermal conductivity of reactor materials by laser flash. *Yadernaya fizika i inzhiniring = Nuclear Physics and Engineering*. 2011;2(4):291–302 (in Russ.).

26. Golovin Yu.I., Tyurin A.I., Golovin D.Yu., *et al.* Determining the Temperature Diffusivity of Transparent Materials via a Modified Laser Flash Technique. *Bull. Russ. Acad. Sci.: Physics.* 2020;84(7):829–834. <https://doi.org/10.3103/S1062873820070114>  
[Original Russian Text: Golovin Yu.I., Tyurin A.I., Golovin D. Yu., Samodurov A.A. Determining the Temperature Diffusivity of Transparent Materials via a Modified Laser Flash Technique. *Izvestiya Rossiiskoi Akademii Nauk. Seriya Fizicheskaya.* 2020;84(7):1004–1009 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S036767652007011X> ]
27. Mezhetskii G.D., Zagrebin G.G., Reshetnik N.N. *Soprotivlenie materialov (Strength of Materials)*. Moscow: Dashkov i K; 2016. 432 p. (in Russ.).
28. Okhotin A.S. *Teplotprovodnost' tverdykh tel (Thermal Conductivity of Solids)*. Moscow: Energoatomizdat; 1984. 312 p. (in Russ.).
29. Tolkacheva A.S., Pavlova I.A. *Obshchie voprosy tekhnologii tonkoi keramiki (General issues of fine ceramics technology)*. Yekaterinburg: UrFU; 2018. 184 p. (in Russ.).

## Об авторах

**Кузнецов Иван Владимирович**, к.т.н., начальник лаборатории методов обращения с отработавшим ядерным топливом и радиоактивными отходами, АО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии им. Б.Н. Ласкорина» (АО «ВНИИХТ им. Б.Н. Ласкорина») (115524, Россия, Москва, ул. Электродная, д. 2, стр. 1). E-mail: [ivan7501966@mail.ru](mailto:ivan7501966@mail.ru). SPIN-код РИНЦ 4266-0115, <https://orcid.org/0000-0002-0904-6959>

**Зобкова Анна Юрьевна**, к.т.н., ведущий инженер лаборатории высокотемпературной химии и электрохимии, АО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии им. Б.Н. Ласкорина» (АО «ВНИИХТ им. Б.Н. Ласкорина») (115524, Россия, Москва, ул. Электродная, д. 2, стр. 1). E-mail: [anna-zobkova@mail.ru](mailto:anna-zobkova@mail.ru)

**Каленова Майя Юрьевна**, к.т.н., начальник отделения «Химические технологии замкнутого ядерного топливного цикла», АО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии им. Б.Н. Ласкорина» (АО «ВНИИХТ им. Б.Н. Ласкорина») (115524, Россия, Москва, ул. Электродная, д. 2, стр. 1). E-mail: [kalenovamu@yandex.ru](mailto:kalenovamu@yandex.ru). <https://orcid.org/0000-0003-4093-7589>

**Щепин Андрей Станиславович**, ведущий инженер лаборатории методов обращения с отработавшим ядерным топливом и радиоактивными отходами, АО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии им. Б.Н. Ласкорина» (АО «ВНИИХТ им. Б.Н. Ласкорина») (115524, Россия, Москва, ул. Электродная, д. 2, стр. 1). E-mail: [a.s.schepin@gmail.com](mailto:a.s.schepin@gmail.com). SPIN-код РИНЦ 8370-7976, <https://orcid.org/0000-0002-8712-043X>

**Будин Олег Николаевич**, ведущий инженер лаборатории методов обращения с отработавшим ядерным топливом и радиоактивными отходами, АО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии им. Б.Н. Ласкорина» (АО «ВНИИХТ им. Б.Н. Ласкорина») (115524, Россия, Москва, ул. Электродная, д. 2, стр. 1). E-mail: [o.n.budin@gmail.com](mailto:o.n.budin@gmail.com). SPIN-код РИНЦ 5910-6649, <https://orcid.org/0000-0002-8712-043X>

**Степанов Владимир Александрович**, д.ф.-м.н., профессор, начальник отделения лазерных и плазменных технологий (Отделение ЛаПлаз), Обнинский институт атомной энергетики – филиал ФГАОУ ВО Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (249039, Россия, Калужская область, Обнинск, тер. Студгородок, д. 1). E-mail: [stepanov@iate.obninsk.ru](mailto:stepanov@iate.obninsk.ru). Scopus Author ID 7402659774, ResearcherID C-8683-2018, SPIN-код РИНЦ 7646-7744, <https://orcid.org/0000-0003-0869-6711>

**Мельникова Ирина Михайловна**, младший научный сотрудник испытательного аналитического центра, АО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии им. Б.Н. Ласкорина» (АО «ВНИИХТ им. Б.Н. Ласкорина») (115524, Россия, Москва, ул. Электродная, д. 2, стр. 1). E-mail: [irina.sokolova95@yandex.ru](mailto:irina.sokolova95@yandex.ru). SPIN-код РИНЦ 3683-3317, <https://orcid.org/0000-0002-3666-084X>

**Стефановская Ольга Ивановна**, к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории радиоэкологических и радиационных проблем, ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН) (119071, Россия, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4). E-mail: [olga-stef@yandex.ru](mailto:olga-stef@yandex.ru). Scopus Author ID 14623103700, <https://orcid.org/0000-0002-3079-8637>

**Клемазов Кирилл Валерьевич**, преподаватель Института лазерных и плазменных технологий (Отделение ЛаПлаз), Обнинский институт атомной энергетики – филиал ФГАОУ ВО Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (249039, Россия, Калужская область, Обнинск, тер. Студгородок, д. 1). E-mail: [klemazov\\_kirill@mail.ru](mailto:klemazov_kirill@mail.ru). Scopus Author ID 57212564605, SPIN-код РИНЦ 3642-0455, <https://orcid.org/0000-0002-4959-3244>

## About the authors

**Ivan V. Kuznetsov**, Cand. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory of Methods of Handling Spent Nuclear Fuel and Radioactive Waste, Laskorin Leading Research Institute of Chemical Technology “VNIHT” (2-1, Electrodnaya ul., Moscow, 115524, Russia). E-mail: ivan7501966@mail.ru. RSCI SPIN-code 4266-0115, <https://orcid.org/0000-0002-0904-6959>

**Anna Yu. Zobkova**, Cand. Sci. (Eng.), Leading Engineer, Laboratory of High-Temperature Chemistry and Electrochemistry, Laskorin Leading Research Institute of Chemical Technology “VNIHT” (2-1, Electrodnaya ul., Moscow, 115524, Russia). E-mail: anna-zobkova@mail.ru

**Maya Yu. Kalenova**, Cand. Sci. (Eng.), Head of the Department “Chemical Technologies of Closed Nuclear Fuel Cycle,” Laskorin Leading Research Institute of Chemical Technology “VNIHT” (2-1, Electrodnaya ul., Moscow, 115524, Russia). E-mail: kalenovamu@yandex.ru. <https://orcid.org/0000-0003-4093-7589>

**Andrey S. Shchepin**, Leading Engineer, Laboratory of Methods of Handling Spent Nuclear Fuel and Radioactive Waste, Laskorin Leading Research Institute of Chemical Technology “VNIHT” (2-1, Electrodnaya ul., Moscow, 115524, Russia). E-mail: a.s.schepin@gmail.com. RSCI SPIN-code 8370-7976, <https://orcid.org/0000-0002-8712-043X>

**Oleg N. Budin**, Leading Engineer, Laboratory of Methods of Handling Spent Nuclear Fuel and Radioactive Waste, Laskorin Leading Research Institute of Chemical Technology “VNIHT” (2-1, Electrodnaya ul., Moscow, 115524, Russia). E-mail: o.n.budin@gmail.com. RSCI SPIN-code 5910-6649, <https://orcid.org/0000-0002-8712-043X>

**Vladimir A. Stepanov**, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Head of the Department of Laser and Plasma Technologies (LaPlaz Department), Obninsk Institute for Nuclear Power Engineering – The Branch of National Research Nuclear University MEPhI (1, Studgorodok, Obninsk, Kaluga oblast, 249039, Russia). E-mail: stepanov@iate.obninsk.ru. Scopus Author ID 7402659774, ResearcherID C-8683-2018, RSCI SPIN-code 7646-7744, <https://orcid.org/0000-0003-0869-6711>

**Irina M. Melnikova**, Junior Researcher, Testing Analytical Center, Laskorin Leading Research Institute of Chemical Technology “VNIHT” (2-1, Electrodnaya ul., Moscow, 115524, Russia). E-mail: irina.sokolova95@yandex.ru. RSCI SPIN-code 3683-3317, <https://orcid.org/0000-0002-3666-084X>

**Olga I. Stefanovskaya**, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Laboratory of Radioecological and Radiation Problems, A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences (31, Leninskii pr., Moscow, 119071, Russia). E-mail: olga-stef@yandex.ru. Scopus Author ID 14623103700, <https://orcid.org/0000-0002-3079-8637>

**Kirill V. Klemazov**, Lecturer, Institute of Laser and Plasma Technologies (LaPlaz Department), Obninsk Institute for Nuclear Power Engineering – The Branch of National Research Nuclear University MEPhI (1, Studgorodok, Obninsk, Kaluga oblast, 249039, Russia). E-mail: klemazov\_kirill@mail.ru. Scopus Author ID 57212564605, RSCI SPIN-code 3642-0455, <https://orcid.org/0000-0002-4959-3244>

УДК 661.665.1:66.096.5

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-2-163-173>



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

## Влияние утечки летучих продуктов синтеза на выход карбида кремния в реакторе электротермического кипящего слоя

В.С. Кузеванов<sup>1</sup>, С.С. Закожурников<sup>2</sup>, Г.С. Закожурникова<sup>3</sup>✉

<sup>1</sup> Национальный исследовательский университет «МЭИ», филиал в г. Волжском, Волжский, Волгоградская область, 404110 Россия

<sup>2</sup> МИРЭА — Российский технологический университет, Москва, 119454 Россия

<sup>3</sup> Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, 400005 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: [galya.vlz@mail.ru](mailto:galya.vlz@mail.ru)

### Аннотация

**Цели.** Рассчитать влияние утечки летучих продуктов реакций карботермического синтеза карбида кремния на массовый выход конечного продукта и разработать общую модель синтеза мелкодисперсного карбида кремния в части конкретизации математической модели утечки летучих продуктов химических реакций из реакционного объема установки с оживающим инертным газом.

**Методы.** В качестве способа получения SiC рассмотрен процесс его производства в электротермическом кипящем слое. Верификация модели утечки летучих продуктов проведена путем сравнения результатов расчета с имеющимися экспериментальными данными по синтезу SiC в реакторе высокотемпературного кипящего слоя. Параметрами сравнения являлись массовый выход карбида кремния и суммарное время синтеза при последовательных вводах порций диоксида кремния в реакционный объем реактора.

**Результаты.** Конкретизировано значение параметра  $p$  общей модели синтеза SiC в кипящем слое — параметр  $p$  равен отношению числа углеродосодержащих частиц, участвующих в образовании SiO, к общему числу частиц диоксида кремния и характеризует состав устойчивых комплексов частиц шихты при разных рабочих температурах псевдооживленного слоя. Показано, что отклонение расчетных и экспериментальных значений масс карбида кремния, получаемого в результате синтеза, не превышает 15.5% при высокой температуре кипящего слоя ( $T = 1800^\circ\text{C}$ ) и уменьшается при снижении рабочей температуры: 4.7% при  $T = 1450^\circ\text{C}$ .

**Выводы.** Общая расчетная модель синтеза карбида кремния с встроенной процедурой расчета утечки летучих продуктов химических реакций позволяет проводить анализ вариантов производства SiC в реакторах электротермического кипящего слоя. Важным при этом является организация энергоэффективного рабочего цикла без предварительных дорогостоящих экспериментальных исследований.

### Ключевые слова

синтез, карбид кремния, кипящий слой, шихта, летучие продукты реакций, модель, утечка SiO

Поступила: 12.01.2023

Доработана: 13.11.2023

Принята в печать: 07.03.2024

### Для цитирования

Кузеванов В.С., Закожурников С.С., Закожурникова Г.С. Влияние утечки летучих продуктов синтеза на выход карбида кремния в реакторе электротермического кипящего слоя. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(2):163–173. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-2-163-173>

RESEARCH ARTICLE

# Effect of leakage of volatile synthesis products on silicon carbide yield in an electrothermal fluidized bed reactor

Vyacheslav S. Kuzevanov<sup>1</sup>, Sergey S. Zakozhurnikov<sup>2</sup>, Galina S. Zakozhurnikova<sup>3</sup>✉

<sup>1</sup> National Research University “MPEI”, Volzhsky Branch, Volzhsky, Volgograd oblast, 404110 Russia

<sup>2</sup> MIREA — Russian Technological University, Moscow, 119454 Russia

<sup>3</sup> Volgograd State Technical University, Volgograd, 400005 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: galya.vlz@mail.ru

## Abstract

**Objectives.** To calculate the effect of leakage of volatile synthesis products on silicon carbide yield in an electrothermal fluidized bed reactor, as well as to develop a general model of the synthesis of finely divided silicon carbide. This will be achieved by particularizing a mathematical model of leakage of volatile products of chemical reactions from the reaction volume of the reactor with the fluidizing inert gas.

**Methods.** As a method to produce silicon carbide, synthesis in an electrothermal fluidized bed was studied. The model of leakage of volatile products was validated by comparing the calculation results with existing experimental data on the SiC synthesis in a high-temperature fluidized bed reactor. The comparison parameters were: mass yield of silicon carbide, and the total synthesis time in a reactor with batch loading of silicon dioxide into the reaction volume.

**Results.** The value of the parameter  $p$  in the general model of SiC synthesis in a fluidized bed was established. The parameter  $p$  is equal to the ratio of the number of carbon-containing particles involved in the formation of SiO, to the total number of silicon dioxide particles. It also characterizes the composition of stable complexes of particles of the charge at various operating temperatures of the fluidized bed. The discrepancy between the calculated and experimental values of the masses of the synthesized silicon carbide was shown not to exceed 15.5% at a high temperature of the fluidized bed ( $T = 1800^\circ\text{C}$ ) and decreases with a decrease in the operating temperature to 4.7% at  $T = 1450^\circ\text{C}$ .

**Conclusions.** The general computational model for silicon carbide synthesis with a built-in procedure for calculating the leakage of volatile products of chemical reactions enables the variants of SiC production in electrothermal fluidized bed reactors to be analyzed. In this case, it is important to establish an energy-efficient working cycle without preliminary expensive experimental studies.

## Keywords

synthesis, silicon carbide, fluidized bed, charge, volatile reaction products, model, SiO leakage

Submitted: 12.01.2023

Revised: 13.11.2023

Accepted: 07.03.2024

## For citation

Kuzevanov V.S., Zakozhurnikov S.S., Zakozhurnikova G.S. Effect of leakage of volatile synthesis products on silicon carbide yield in an electrothermal fluidized bed reactor. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(2):163–173. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-2-163-173>

## ВВЕДЕНИЕ

Анализ сложных высокотемпературных процессов в гетерогенных системах с химически реагирующими компонентами эффективен при сочетании экспериментальных и аналитических методов исследования [1–6]. В работах [7, 8] приведено опытно-теоретическое исследование формирования псевдооживленного слоя дисперсного материала для установления закономерностей и отношений между гидродинамическими процессами и электрической проводимостью слоя, была построена математическая модель прогнозирования структуры области

псевдооживленных частиц при наличии внутренних локальных источников теплоты. Однако в названных работах [7] и [8] исследуемая область не являлась реакционной, то есть трансформация компонентов не рассматривалась, как и выход какой-либо продукции.

В работах [9–11], посвященных исследованиям закономерностей образования карбида кремния в электротермическом кипящем слое (ЭТКС) [12], были проведены эксперименты по установлению параметров процесса, обеспечивающих необходимые свойства получаемого продукта. Теоретический

анализ физико-химических процессов при синтезе SiC в реакторе ЭТКС в этих работах не обозначен.

В работах [13–15] отражено развитие модели синтеза мелкодисперсного карбида кремния в псевдоожиженном высокотемпературном слое компонентов химических реакций. Этот реакционный объем состоит из стохастически перемещающихся твердых частиц, оживающего газа и летучих продуктов химических реакций. Вместе с оживающим нейтральным газом удаляются из реакционного объема и летучие продукты реакций, что, несомненно, влияет на эффективность работы установки.

В настоящей работе предложена модель процесса утечки SiO — важнейшего компонента реакции синтеза SiC, в значительной мере влияющего на выход карбида кремния.

### Базовые положения модели синтеза

Рассмотрена конкретная установка — реактор ЭТКС с подводом электрической энергии, где реакционный объем организован как псевдоожиженный (кипящий) слой. Твердые компоненты реакционного объема (шихта) при загрузке в реактор представлены частицами углеродосодержащего материала (уголь или кокс, рексил) и частицами диоксида кремния (речной или кварцевый песок) [16].

Максимальная рабочая температура в кипящем слое составляла 1800°C; давление в рабочем объеме оставалось близким к атмосферному. Процесс синтеза SiC был организован в несколько стадий:

- загрузка углеродосодержащих частиц, их псевдоожижение и разогрев всего реакционного объема до рабочей температуры;
- периодическая загрузка частиц SiO<sub>2</sub> до полного исчерпания всего их количества, предусмотренного для организации синтеза SiC.

При реализации модели приняты следующие приближения и допущения:

- в реакционном объеме давление газов и их температура в процессе синтеза карбида кремния не изменяются;
- смесь газов в реакционном объеме является смесью идеальных газов;
- летучими продуктами синтеза являются только CO и SiO; смесь газов состоит из CO, SiO и оживающего газа (N<sub>2</sub>);
- массовый расход оживающего газа не меняется в процессе синтеза;
- процесс синтеза представим в квазистационарном приближении.

### Математическая модель утечки SiO

Как и в работах [13–15], нами был использован феноменологический подход и учитывались только две основные химические реакции синтеза карбида кремния:

для частиц  $c_2$



и для частиц  $c_1$



Здесь  $c_1$  — карбидообразующие углеродосодержащие частицы;  $c_2$  — углеродосодержащие частицы, вступающие в реакцию с SiO<sub>2</sub> в газообразной фазе.

Поскольку температура плавления и интенсивного испарения SiO<sub>2</sub> ниже температуры начала карбидообразования, частицы  $c_2$  охлаждены и в реакции (2) не участвуют.

Количество газообразного продукта SiO для одного и того же реакционного объема в реакциях (1) и (2) отличается из-за утечки SiO. Определим массовую утечку SiO как

$$\frac{dm_{SiO}^{ут}}{d\tau} = V_{отв} M_{SiO} C_{SiO}, \quad (3)$$

где  $m$  — масса;  $\tau$  — время;  $V$  — объемный расход;  $M$  — молярная масса;  $C$  — концентрация; индекс «SiO» относится к окиси кремния, индексы «ут» и «отв» к утечке и отводу смеси газов из реакционного объема соответственно. Тогда из (1) и (2) следует:

$$-\dot{m}_{c_2} = -\frac{1}{2}\dot{m}_{c_1} + V_{отв} M_c C_{SiO}, \quad (4)$$

где индексы « $c$ », « $c_1$ » и « $c_2$ » относятся к углероду и углеродосодержащим частицам  $c_1$  и  $c_2$  соответственно;

$$\dot{m}_{c_1} = \frac{dm_{c_1}}{d\tau}; \quad \dot{m}_{c_2} = \frac{dm_{c_2}}{d\tau}.$$

Учтем, что для смеси идеальных газов

$$C_{N_2} + C_{CO} + C_{SiO} = \frac{P}{RT}. \quad (5)$$

Здесь  $P$  — давление смеси газов;  $T$  — температура смеси;  $R$  — универсальная газовая постоянная; индексы «N<sub>2</sub>» и «CO» относятся к оживающему газу и окиси углерода соответственно.

Преобразуя уравнение молярного баланса на выходе смеси газов из реакционного объема  $\dot{V}_{р.о.}$  и принимая во внимание уравнение связи концентраций летучих продуктов в этом объеме (5), получаем уравнение связи концентрации  $C_{SiO}$  и  $V_{отв}$ :

$$V_{отв} = \frac{\frac{1}{M_{N_2}} V_{вх} \rho_{вх} - \frac{1}{M_c} \left( \dot{m}_{c_2} + \frac{1}{2} \dot{m}_{c_1} \right)}{a_1 - C_{SiO}}, \quad (6)$$

где индекс «вх» относится к оживаемому газу на входе в реакционный объем;  $\rho$  — плотность;  $a_1 = \frac{P}{RT}$ .

Заметим, что уравнение (4) отражает влияние утечки SiO на динамику изменения масс частиц  $c_1$  и  $c_2$

в реакционном объеме, а следовательно, показывает и связь утечки SiO с выходом карбида кремния. Проинтегрировав уравнение (4), получаем следующий результат для периода  $\Delta\tau$  работы реактора при единичной загрузке SiO<sub>2</sub>:

$$\Delta r_{c_2}^3 = \frac{1}{2} \frac{\tilde{n}_{c_1}}{\tilde{n}_{c_2}} \Delta r_{c_1}^3 + \left(\frac{1}{3} a_2\right)^{-1} m_{\text{SiO}}, \quad (7)$$

$$\text{где } m_{\text{SiO}} = \int_{\Delta\tau} \left\{ \dot{m}_{\text{вх}} - \dot{m}_{c_2} - \frac{1}{2} \dot{m}_{c_1} \right\} \theta d\tau; \theta = \frac{C_{\text{SiO}}}{(a_1 - C_{\text{SiO}})};$$

$$\Delta r_{c_2}^3 = (r_{c_2}^\Phi)^3 - (r_{c_2}^{\text{кр}})^3; \quad \Delta r_{c_1}^3 = (r_{c_1}^\Phi)^3 - (r_{c_1}^{\text{кр}})^3;$$

$$\dot{m}_{\text{вх}} = \frac{M_c}{M_{\text{N}_2}} V_{\text{вх}} \rho_{\text{вх}}; \quad r \text{ — текущий радиус частицы;}$$

индекс «ф» (фактический) относится к параметрам в момент загрузки порции SiO<sub>2</sub>, индекс «кр» (критический) — к моменту загрузки последующей порции или окончанию процесса производства SiC;  $a_2 = 4\pi r_c \tilde{n}_{c_2}$ ;  $\tilde{n}$  — число частиц в реакционном объеме.

Основной трудностью в решении задачи о влиянии утечки SiO на выход карбида кремния является получение результата интегрирования правой части выражения для  $m_{\text{SiO}}$  (7). Воспользуемся модельным предложением по описанию изменения радиусов частиц  $c_1$  и  $c_2$  [14–15] в представлении составляющих  $\dot{m}_{c_1}$  и  $\dot{m}_{c_2}$  подынтегральной функции (7). В итоге имеем функцию, результатом интегрирования которой является произведение бета-функции и гипергеометрического ряда [17–18]. После преобразований получаем:

$$\begin{aligned} \Delta r_{c_2}^3 = & \frac{1}{2} \frac{\tilde{n}_{c_1}}{\tilde{n}_{c_2}} \Delta r_{c_1}^3 + a_1 \ln \frac{1}{1 - \beta^*} + \\ & + a_{\text{II}} \left\{ (r_{c_2}^{\text{кр}})^2 S_1 + 2r_{c_2}^{\text{кр}} \Delta r_{c_2} S_2 + (\Delta r_{c_2})^2 S_3 \right\} + \\ & + a_{\text{III}} \left\{ (r_{c_1}^{\text{кр}})^2 S_4 + 2r_{c_1}^{\text{кр}} \Delta r_{c_1} S_5 + (\Delta r_{c_1})^2 S_6 \right\}. \end{aligned} \quad (8)$$

$$\text{Здесь } \beta^* = \frac{C_{\text{SiO}}^{\text{max}}}{a_1}; \quad a_1 = \dot{m}_{\text{вх}} \frac{R_c^3}{m_{c_2}^0 L_{c_1}}; \quad a_{\text{II}} = 3/\Delta r_{c_2} \beta^*;$$

$$a_{\text{III}} = \frac{3}{2} \frac{\tilde{n}_{c_1}}{\tilde{n}_{c_2}} \Delta r_{c_1} \beta^*; \quad \Delta r_{c_1} = r_{c_1}^\Phi - r_{c_1}^{\text{кр}}; \quad \Delta r_{c_2} = r_{c_2}^\Phi - r_{c_2}^{\text{кр}};$$

$S_j$  ( $j = 1, \dots, 6$ ) — гипергеометрические ряды, их общий вид:

$$S_j = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{(\beta^*)^{i-1}}{k_j + i}, \quad (9)$$

где  $k_1 = l, k_2 = 2l, k_3 = 3l, k_4 = 1, k_5 = 2, k_6 = 3, l = \frac{L_{c_2}}{L_{c_1}}$ .

Индекс «0» в определении  $a_1$  означает момент времени начала синтеза после прогрева реакционного объема до рабочей температуры процесса;  $R$  — начальный средний радиус загруженных в реактор частиц,

$$L_{c_1} = \psi_{c_1}^* \frac{C_{\text{SiO}}^{\text{max}}}{\Delta r_{c_1}}; \quad L_{c_2} = \psi_{c_2}^* \frac{C_{\text{SiO}_2}^{\text{max}}}{\Delta r_{c_2}}. \quad \text{Функции } \psi_{c_1}^* \text{ и}$$

$\psi_{c_2}^*$  отражают соответственно скорости химических реакций (2) и (1) [19, 20]<sup>1</sup>. Максимальная концентрация  $C_{\text{SiO}_2}^{\text{max}}$  паров SiO<sub>2</sub> рассчитывается согласно данным работы [14]. Определение концентрации  $C_{\text{SiO}}^{\text{max}}$  летучего продукта реакции синтеза SiC непосредственно после загрузки в реакционный объем очередной порции диоксида кремния требует уточнения, согласованного с математической моделью утечки SiO.

## Определение максимального значения концентрации SiO в реакционном объеме

Обозначим  $\dot{m}_{\text{SiO}}$  и  $\dot{m}_{\text{CO}}$  как массовую генерацию SiO и CO в  $\dot{V}_{\text{р.о.}}$  в момент «впрыска» порции SiO<sub>2</sub> ( $\tau = 0$ ). Тогда из (1) и (2) следует

$$\frac{C_{\text{SiO}}^{\text{max}}}{C_{\text{CO}}^{\text{max}}} = \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{\dot{m}_{c_1}}{\dot{m}_{c_2}} \right)^{-1} \Bigg|_{\tau=0}. \quad (10)$$

Уравнение (5) для  $\tau = 0$  с учетом соотношения (10) будет выглядеть так:

$$a_1 = C_{\text{N}_2} \Big|_{\tau=0} + C_{\text{SiO}}^{\text{max}} \left( 2 + \frac{1}{2} \frac{\dot{m}_{c_1}}{\dot{m}_{c_2}} \right) \Bigg|_{\tau=0}. \quad (11)$$

Устанавливаем концентрацию оживающего газа  $C_{\text{N}_2} \Big|_{\tau=0}$  при вводе в реакционный объем порции частиц SiO<sub>2</sub> определяем через концентрацию  $C_{\text{SiO}}^{\text{max}}$  по соотношению генерации молей летучих продуктов:

$$\frac{C_{\text{N}_2}}{C_{\text{SiO}}^{\text{max}}} \Bigg|_{\tau=0} = - \frac{\dot{m}_{\text{вх}}}{\dot{m}_{c_2}} \frac{M_c}{M_{\text{N}_2}}. \quad (12)$$

Массовые расходы  $\dot{m}_{c_1}$  и  $\dot{m}_{c_2}$  рассчитаем согласно общей модели синтеза карбида кремния [14–15].

<sup>1</sup> Feng N. *Kinetics of the reaction between quartz and silicon carbide in different gas atmospheres*: Master Thesis. Norwegian University of Science and Technology (NTNU). Trondheim. 2015. 90 p.

В итоге из уравнений (10)–(12) и соотношений для определений  $\dot{m}_{c_1}$  и  $\dot{m}_{c_2}$  получаем квадратное относительно искомого параметра  $C_{SiO}^{\max}$  уравнение и решение:

$$C_{SiO}^{\max} = \frac{\tilde{\rho}}{2} \left[ \left( 1 + \frac{4\tilde{q}}{\tilde{\rho}^2} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right], \quad (13)$$

$$\text{где } \tilde{\rho} = \frac{2b_2 + b_3}{b_1}; \quad \tilde{q} = a_1 \frac{b_2}{b_1}; \quad b_1 = M_{N_2} \sigma_{c_1},$$

$$b_2 = M_{N_2} \sigma_{c_2} C_{SiO_2}^{\max}, \quad b_3 = \frac{1}{3} V_{\text{вх}} \rho_{\text{вх}} R_C^3 \rho_C;$$

$$\sigma_{c_1} = m_{c_1}^0 \left( r_{c_1}^{\Phi} \right)^2 \alpha_{c_1} k_{c_1}, \quad \sigma_{c_2} = m_{c_2}^0 \left( r_{c_2}^{\Phi} \right)^2 \alpha_{c_2} k_{c_2};$$

$\alpha$  — доля поверхности частицы, участвующая в химической реакции,  $k_{c_1}$  и  $k_{c_2}$  — константы химических реакций (2) и (1) соответственно.

### Общая схема расчетов

Как и в работах [14–15], по общей модели синтеза карбида кремния рассчитывались все основные параметры процесса, определяющие изменение во времени характеристик шихты: размеры твердых частиц, концентрации летучих компонентов в реакционном объеме и выход конечного продукта синтеза. Однако в отличие от названных работ каждый вариантный расчет масс синтезированного карбида кремния  $m_{SiC}$  проводился для двух условий: с наличием утечки SiO в рабочем процессе и без такой утечки. Влияние утечки SiO определялось сравнением значений безразмерного параметра:

$$Y = \frac{m_{SiC}^{\max} - m_{SiC}^p}{m_{SiC}^*}, \quad (14)$$

где индекс «\*» относится к условию отсутствия утечки SiO в процессе синтеза; индексы «max» и «p» указывают на массовый выход продукта синтеза при минимальной утечке и различных значениях параметра  $p$  соответственно. При этом максимальный выход карбида кремния  $m_{SiC}^{\max}$  всегда наблюдается при минимальном значении  $p$ , зависящем от физических свойств углеродосодержащих частиц и частиц SiO<sub>2</sub>. Для рексила и речного песка, например,  $p^{\min} \approx 0.2$ .

Варьируемыми параметрами в расчетах являлись: масса  $m_{\text{ш}}^0$  и состав исходной шихты, рабочая температура синтеза, количество  $\delta$  загружаемых порций SiO<sub>2</sub> и относительное количество частиц  $c_2$ , вступающих в реакцию (1),  $p = \frac{\tilde{n}_{c_2}}{\tilde{n}_{SiO_2}}$ . Поскольку

параметр  $p$  в рамках феноменологических подходов при моделировании процессов со множественным числом частиц определен быть не может, этот параметр определялся из сравнения интегральных показателей экспериментов [11] и расчетов. Таковыми показателями являлись массовый выход карбида кремния и время синтеза при идентичных исходных данных эксперимента и расчета.

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ АНАЛИЗ

### Общие исходные данные

Все расчеты проводились для трех значений  $\delta$  ( $\delta = 2, 5$  и  $10$ ). При этом принято условие равномассовых порций вводимых в реакционный объем частиц SiO<sub>2</sub>. В качестве углеродосодержащих частиц рассмотрен рексил,  $\rho_C = 500$  кг/м<sup>3</sup>. Диоксид кремния как компонент исходной шихты — крупный речной песок. Раздельно рассмотрены процессы при рабочих температурах  $T$  в реакционном объеме, равных 1450, 1600 и 1800°C. Частицы компонента шихты в исходном состоянии во всех расчетах имели одинаковый средний размер:  $R_C = 10.75 \cdot 10^{-5}$  м и  $R_{SiO_2} = 6.5 \cdot 10^{-5}$  м. Массовый расход оживающего газа рассчитывался согласно [21].

### Расчет при переменных значениях параметра $p$

Таблица 1 демонстрирует результаты расчетов выхода карбида кремния в процессах синтеза с учетом утечки SiO и в гипотетической ситуации, когда такой утечки нет и выход продукта максимален. Исходные массы твердых компонентов шихты:  $m_c^0 = 0.32$  кг и  $m_{SiO_2}^0 = 0.3$  кг. Рабочая температура процесса  $T = 1600^\circ\text{C}$ .

Аналогичные расчеты проведены для других рабочих температур синтеза карбида кремния:  $T = 1450^\circ\text{C}$  и  $T = 1800^\circ\text{C}$ , результаты которых демонстрирует рис. 1. Из табл. 1 и рис. 1 видно, что для рассмотренных рабочих температур синтеза SiC рост параметра  $p$  сопровождается снижением выхода конечного продукта.

Объяснение этого эффекта достаточно простое. Увеличение параметра  $p$  означает образование устойчивых комплексов частиц  $c_2 + SiO_2$  пониженной температуры с увеличивающимся числом частиц  $c_2$ . При этом, в случае неизменного исходного числа углеродосодержащих частиц, количество карбидообразующих частиц  $c_1$  уменьшается, толщина слоя карбида кремния, формирующегося на ядре  $c_1$ , растет с неизбежным увеличением диффузионного сопротивления и уменьшением скорости основной реакции (2). Процесс синтеза становится более длительным с увеличенной потерей SiO — важного летучего компонента химической реакции (2).

Таблица 1. Основные характеристики процесса синтеза SiC и размеры частиц остаточной шихты

Table 1. The main characteristics of the SiC synthesis process and the particle sizes of the residual charge

$m_{SiC}$ , кг $m_{SiC}$ , kg	% выхода Mass yield, %	Время, с Time, s	$r_{c_1}^{BЫX} \cdot 10^5$ , м $r_{c_1}^{yield} \cdot 10^5$ , m	$\delta$	$p$	$m_{SiC}$ , кг $m_{SiC}$ , kg	% выхода Mass yield, %	Время, с Time, s	$r_{c_1}^{BЫX} \cdot 10^5$ , м $r_{c_1}^{yield} \cdot 10^5$ , m	$r_{c_2}^{BЫX} \cdot 10^5$ , м $r_{c_2}^{yield} \cdot 10^5$ , m	
С учетом утечки SiC With SiC leakage						Без учета утечки SiC Without SiC leakage					
0.108	35.724	10589	6.685	10	0.6	0.195	57.716	32127	5.708	9.413	
0.114	37.381	9146	7.626	10	0.5	0.195	57.770	19876	7.216	9.095	
0.119	38.713	8025	8.264	10	0.4	0.195	57.796	14733	7.980	8.572	
0.124	39.958	7531	8.734	10	0.3	0.195	57.812	11962	8.460	7.523	
0.132	42.222	7202	8.952	10	0.2	0.195	57.822	10574	8.795	2.595	
0.124	40.152	9836	6.724	5	0.6	0.195	57.563	31079	5.779	9.413	
0.130	41.602	8694	7.975	5	0.5	0.195	57.639	16792	7.244	9.095	
0.136	43.109	7538	8.308	5	0.4	0.195	57.688	11746	7.995	8.572	
0.142	44.703	6377	8.865	5	0.3	0.195	57.719	9446	8.470	7.523	
0.147	46.005	5741	9.009	5	0.2	0.195	57.739	8187	8.802	2.595	
0.141	44.637	7870	7.121	2	0.6	0.195	57.490	30146	5.883	9.413	
0.142	44.816	6881	8.002	2	0.5	0.195	57.439	12467	7.297	9.095	
0.144	45.295	5523	8.586	2	0.4	0.195	57.492	8461	8.026	8.572	
0.148	46.315	4865	8.929	2	0.3	0.195	57.535	6745	8.491	7.523	
0.163	50.036	4606	9.185	2	0.2	0.195	57.566	5618	8.817	2.595	

Примечание: % выхода —  $\left(\frac{m_{SiC}}{m_{ш}}\right) \cdot 100\%$ ; индекс «вых» относится к времени завершения синтеза.

Note: The yield (%) is calculated as  $\left(\frac{m_{SiC}}{m_{ch}}\right) \cdot 100\%$ ; the subscript yield refers to the time at which the synthesis is completed.

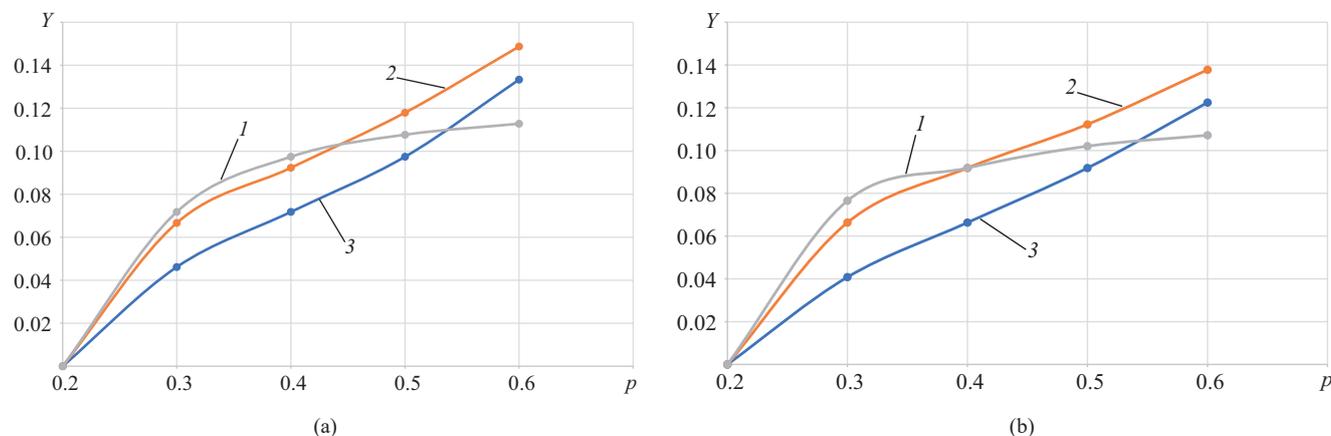


Рис. 1. Влияние утечки SiO на выход карбида кремния при рабочих температурах синтеза (a)  $T = 1450^\circ\text{C}$ , (b)  $T = 1800^\circ\text{C}$ . Функция  $Y = Y(p)$ : (1)  $\delta = 2$ ; (2)  $\delta = 5$ ; (3)  $\delta = 10$

Fig. 1. Effect of SiO leakage on silicon carbide yield at operating temperatures of (a) 1450 and (b) 1800°C. Function  $Y = Y(p)$ : (1)  $\delta = 2$ ; (2)  $\delta = 5$ ; (3)  $\delta = 10$

На рис. 2 показана связь утечки SiO со временем процесса синтеза в виде графиков функции  $Y = Y(X)$ , где  $X$  — относительное время дополнительной утечки SiO, соответствующее росту параметра  $p$  от его минимального значения,

$$X = \frac{\tau^p - \tau^{\max}}{\tau^*} \quad (15)$$

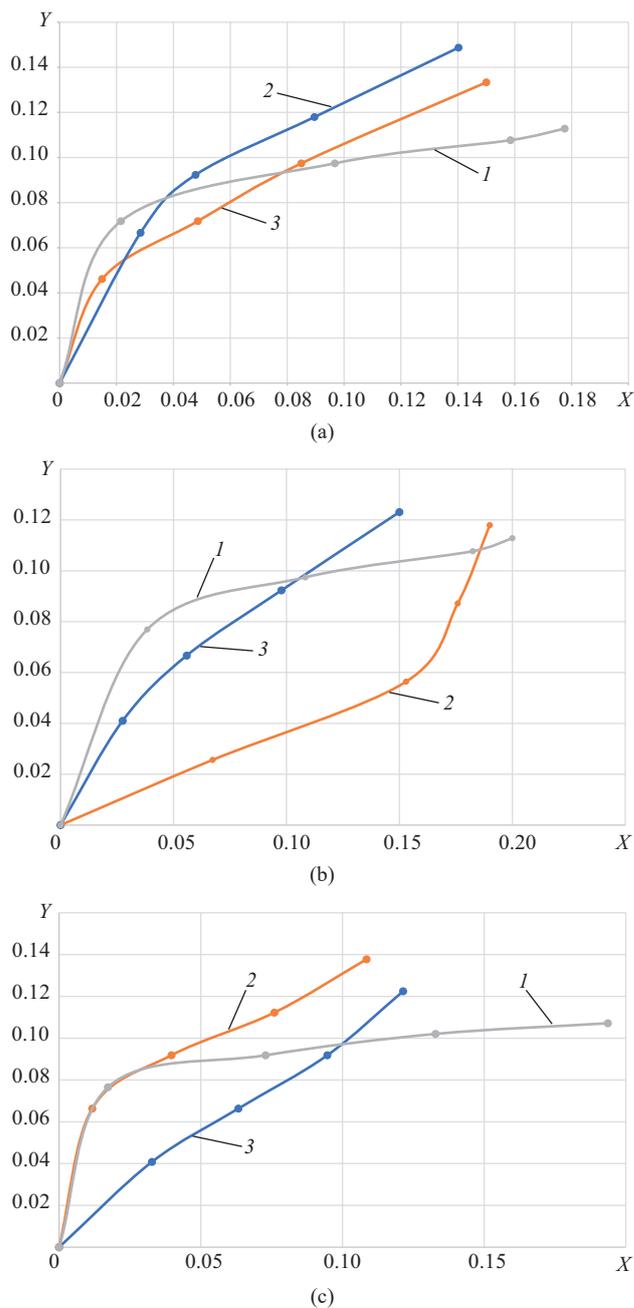
В определении (15) времена  $\tau^p$ ,  $\tau^{\max}$  и  $\tau^*$  соответствуют синтезу с выходом конечного продукта  $m_{\text{SiC}}^p$ ,  $m_{\text{SiC}}^{\max}$  и  $m_{\text{SiC}}^*$ . Графики на рис. 2 отражают влияние количества вводов  $\delta$  в реакционный объем равномассовых порций SiO<sub>2</sub> и рабочей температуры процесса на потерю компонента химических реакций синтеза карбида кремния.

### Верификация результатов расчета

Переменные  $X$  (15) и  $Y$  (14), выступающие в роли аргумента и расчетной функции при построении графиков на рис. 2, удобны для анализа влияния утечки SiO на потерю конечного продукта при синтезе SiC. Это влияние в значительной мере зависит от времени синтеза, которое, в свою очередь, определено соотношением реагирующих частиц  $p$  в образующихся устойчивых комплексах  $c_2 + \text{SiO}_2$  и количеством порционных вводов  $\delta$  частиц SiO<sub>2</sub> в течение всего процесса.

Не в расчетном (виртуальном), но в реальном процессе производства карбида кремния параметр  $p$  принимает, согласно модельному представлению физико-химического процесса, вполне конкретное значение. Однако это значение не может быть зафиксировано в реакционном объеме непосредственно в эксперименте ввиду отсутствия работоспособных методик соответствующих измерений. В свою очередь, для заданного состава шихты, при известных константах химических реакций (1) и (2), конкретной рабочей температуре синтеза и количестве периодических порционных вводов диоксида кремния в реакционный объем параметр  $p$  и время синтеза конечного продукта связаны однозначно. Это можно видеть из сравнения рис. 1 и 2.

В экспериментах авторы работ [9–11] фиксировали в реакторе электротермического кипящего слоя в процессе высокотемпературного синтеза карбида кремния, в частности, изменения следующих параметров реакционной среды: рабочую температуру кипящего слоя, расход ожигающего газа, концентрацию CO (на выходе из реактора). По окончании каждого эксперимента измерялась масса остаточной шихты, а после отжига — масса полученного конечного продукта. Проводился также тщательный морфологический анализ. Данные работы [11] взяты за основу верификации результатов расчета в настоящем исследовании с одновременной конкретизацией модельного значения параметра  $p$ .



**Рис. 2.** Влияние времени синтеза на выход карбида кремния при рабочих температурах

(a)  $T = 1450^\circ\text{C}$ ,

(b)  $T = 1600^\circ\text{C}$ ,

(c)  $T = 1800^\circ\text{C}$ .

Функция  $Y = Y(X)$ :

(1)  $\delta = 2$ ;

(2)  $\delta = 5$ ;

(3)  $\delta = 10$

**Fig. 2.** Effect of synthesis time on silicon carbide yield at operating temperatures of

(a) 1450,

(b) 1600, and

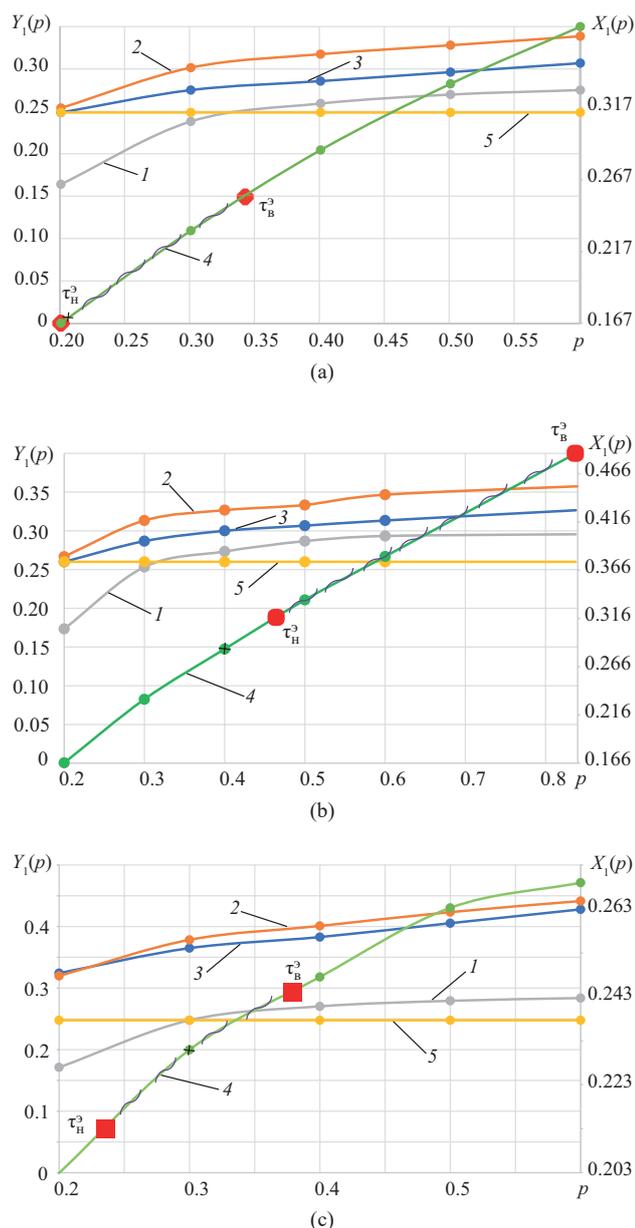
(c) 1800°C.

$Y_1 = Y_1(p)$ :

(1)  $\delta = 2$ ,

(2)  $\delta = 5$ ,

(3)  $\delta = 10$



**Рис. 3.** Относительная потеря конечного продукта (SiC) вследствие утечки SiO

(a)  $T = 1450^{\circ}\text{C}$ ,  $m_c^0 = 0.570$  кг;  $m_{\text{SiO}_2}^0 = 0.290$  кг;

(b)  $T = 1600^{\circ}\text{C}$ ,  $m_c^0 = 0.500$  кг;  $m_{\text{SiO}_2}^0 = 0.230$  кг;

(c)  $T = 1800^{\circ}\text{C}$ ,  $m_c^0 = 0.400$  кг;  $m_{\text{SiO}_2}^0 = 0.340$  кг;

— область экспериментальных значений времени синтеза;

+ расчетное время синтеза,  $\delta = 10$ .

Функция  $Y_1 = Y_1(p)$ : (1)  $\delta = 2$ ; (2)  $\delta = 5$ ; (3)  $\delta = 10$ ;

(4) функция  $X_1 = X_1(p)$  для  $\delta = 10$ ; (5) эксперимент [11]

**Fig. 3.** Relative loss of end product (SiC) because of SiO leakage: (a)  $T = 1450^{\circ}\text{C}$ ,  $m_c^0 = 0.570$  kg,  $m_{\text{SiO}_2}^0 = 0.290$  kg;

(b)  $T = 1600^{\circ}\text{C}$ ,  $m_c^0 = 0.500$  kg,  $m_{\text{SiO}_2}^0 = 0.230$  kg;

(c)  $T = 1800^{\circ}\text{C}$ ,  $m_c^0 = 0.400$  kg,  $m_{\text{SiO}_2}^0 = 0.340$  kg;

(—) range of experimental value of synthesis time;

(+) calculated synthesis time,  $\delta = 10$ . Function  $Y_1 = Y_1(p)$ :

(1)  $\delta = 2$ ; (2)  $\delta = 5$ ; (3)  $\delta = 10$ ; (4) function  $X_1 = X_1(p)$

at  $\delta = 10$ ; (5) experimental data [11].

На рис. 3 показано сравнение выхода SiC и времени синтеза, полученных в экспериментах и расчетах процессов с исходными параметрами, соответствующими экспериментам. Расчетные графики на рис. 3 построены в относительных координатах  $Y_1 = Y_1(p)$  и  $X_1 = X_1(p)$ , где

$$\begin{cases} X_1 = \frac{\tau^* - \tau^p}{\tau^*} \\ Y_1 = \frac{m_{\text{SiC}}^* - m_{\text{SiC}}^p}{m_{\text{SiC}}^*} \end{cases} \quad (16)$$

Горизонтальные линии на рисунках соответствуют экспериментам и получены элементарной заменой  $\tau^p$  и  $m_{\text{SiC}}^p$  на опытные (индекс «э») значения  $\tau^3$  и  $m_{\text{SiC}}^3$  в определении (16).

Оценки времени синтеза в экспериментах производились по двум показателям:

- по периоду превышения рабочей температуры в реакционном объеме назначенного в конкретном эксперименте значения;
- по периоду фиксации CO как летучего продукта реакции (1) и (2) на выходе из реакционного объема.

Поскольку оценки не совпадают, на рис. 3 на графиках  $X_1 = X_1(p)$  отмечены как верхнее  $\tau_B^3$ , так и нижнее  $\tau_H^3$  оценочные значения времени синтеза для каждого эксперимента. Сравнение экспериментальных данных производилось с результатами расчетов для  $\delta = 10$ . Последнее обусловлено количеством наблюдаемых на экспериментальных кривых [9–11] импульсных изменений значений рабочей температуры и концентрации CO.

Анализ соответствия результатов экспериментов и расчетов демонстрирует табл. 2.

В правом столбце табл. 2 указаны усредненные по времени синтеза значения параметра  $p$ , принятые для сравнения результатов экспериментов и расчетов. В итоге мы определяем показатель эффективности авторской модели с учетом утечки SiO в расчетах синтеза SiC при  $\bar{p} = 0.2$  для  $T = 1450^{\circ}\text{C}$ ,  $\bar{p} = 0.4$  для  $T = 1600^{\circ}\text{C}$  и  $\bar{p} = 0.3$  для  $T = 1800^{\circ}\text{C}$  как отклонение расчетных и экспериментальных значений масс карбида кремния,

$$\left( 1 - \frac{m_{\text{SiC}}^{\bar{p}}}{m_{\text{SiC}}^3} \right) \cdot 100\%,$$

получаемого в результате синтеза: 4.7% ( $T = 1450^{\circ}\text{C}$ ); 5.4% ( $T = 1600^{\circ}\text{C}$ );

15.5% ( $T = 1800^{\circ}\text{C}$ ). Отметим при этом, что модель

утечки дает результат потери SiC несколько выше, чем наблюдается в экспериментах. Количественно

это демонстрирует показатель  $\left( 1 - \frac{m_{\text{SiC}}^{\bar{p}}}{m_{\text{SiC}}^*} \right) \cdot 100\%$ ,

равный 3.6% ( $T = 1450^{\circ}\text{C}$ ); 3.9% ( $T = 1600^{\circ}\text{C}$ );

11.5% ( $T = 1800^{\circ}\text{C}$ ).

Таблица 2. Расчетные и экспериментальные параметры синтеза SiC

Table 2. Calculated and experimental parameters of SiC synthesis

$T, ^\circ\text{C}$	$m_{\text{ш}}, \text{кг}$ $m_{\text{ch}}, \text{kg}$	$m_{\text{ш}}^{\text{э}}, \text{кг}$ $m_{\text{ch}}^{\text{exp}}, \text{kg}$	$m_{\text{SiC}}^{\bar{p}}, \text{кг}$ $m_{\text{SiC}}^{\bar{p}}, \text{kg}$	$m_{\text{SiC}}^{\text{э}}, \text{кг}$ $m_{\text{SiC}}^{\text{exp}}, \text{kg}$	$\tau_{\text{H}}^{\text{э}} \cdot 10^{-4}, \text{с}$ $\tau_{\text{low}}^{\text{exp}} \cdot 10^{-4}, \text{с}$	$\tau_{\text{B}}^{\text{э}} \cdot 10^{-4}, \text{с}$ $\tau_{\text{up}}^{\text{exp}} \cdot 10^{-4}, \text{с}$	$\tau^{\bar{p}} \cdot 10^{-4}, \text{с}$ $\tau^{\bar{p}} \cdot 10^{-4}, \text{с}$	$\bar{p}$
1450	0.589	0.565*	0.142	0.149*	1.00	1.20	1.13	0.2
1600	0.522	0.509*	0.105	0.111*	1.23	1.38	1.20	0.4
1800	0.382	0.418*	0.141	0.167*	1.25	1.40	1.31	0.3

\*Без учета примесей [22] в шихте.

\*Impurities in the charge are ignored [22].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процесс образования SiC при переменных параметрах химически реагирующих сред в высокотемпературном оживленном (кипящем) слое весьма сложен. Выход конечного продукта не определен волюметрическим балансом взаимодействующих элементов замкнутой системы и существенно зависит от потери из реакционного объема любого реагирующего компонента. В настоящей работе продемонстрирована работоспособность впервые созданной модели и расчетного алгоритма утечки летучего продукта синтеза карбида кремния.

Утечка SiO промежуточного летучего продукта синтеза карбида кремния из реакционного объема реактора ЭТКС приводит в итоге к потере конечного продукта — SiC. Однако сокращение количества SiO как реагента сопровождается уменьшением времени синтеза карбида кремния, то есть снижением энергетических затрат на производство единицы продукции.

Наличие расчетной модели синтеза карбида кремния с верифицированной процедурой расчета утечки летучих продуктов химических реакций, представленной в настоящей работе в форме модели утечки SiO, позволит проводить расчетные исследования по оптимизации процесса производства SiC в реакторах ЭТКС, что, в свою очередь, определит обоснованность рекомендаций по составу исходной шихты, количеству последовательных вводов

SiO<sub>2</sub> в реакционный объем, рабочей температуре производственного процесса. При этом наиболее важным является организация энергоэффективного рабочего цикла без предварительных дорогостоящих экспериментальных исследований.

## Вклад авторов

**В.С. Кузеванов** — разработка концепции и методологии исследования, написание текста статьи.

**С.С. Закожурников** — разработка программного обеспечения и проверка правильности.

**Г.С. Закожурникова** — проведение расчетов, анализ источников литературы, поиск и анализ экспериментальных данных.

Все авторы одобрили окончательную версию статьи.

## Authors' contributions

**V.S. Kuzevanov** — developing the research concept and methodology and writing the text of the manuscript.

**S.S. Zakozhurnikov** — software and validation.

**G.S. Zakozhurnikova** — carrying out calculations, analyzing literature sources, and searching and analyzing experimental data.

All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare no conflict of interest.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильева Е.В., Черкасова Т.Г., Неведров А.В., Папин А.В., Субботин С.П. Возможность модернизации коксохимического производства с применением компьютерной программы прогнозирования выхода химических продуктов коксования. *Химия и химическая технология: достижения и перспективы: сборник материалов V Всероссийской конференции*. 2020. С. 83.1–83.3.
2. Ryabov G.A., Folomeev O.M. Problems of Hydrodynamics and Heat Transfer in Interconnected Bed Reactors for CO<sub>2</sub> Capture and Obtaining Hydrogen. *Therm. Eng.* 2023;70(4):311–322. <https://doi.org/10.1134/S0040601523040055>
3. Prado D.S., Vilarrasa-García E., Samprónha E., et al. Multiple approaches for large-scale CO<sub>2</sub> capture by adsorption with 13X zeolite in multi-stage fluidized beds assessment. *Adsorption*. 2023. <https://doi.org/10.1007/s10450-023-00422-x>
4. Sun L., Yin F., Cao J., et al. Numerical Study on the Process of Chemical Looping Hydrogen Production with Multiple Circulating Fluidized Bed Reactors. *J. Therm. Sci.* 2023;32(5):1945–1954. <https://doi.org/10.1007/s11630-023-1872-1>
5. Ryabov G.A. A Review of the Research Results into the Technologies of Solid-Fuel Combustion in a Circulating Fluidized Bed Conducted Abroad and in Russia. *Therm. Eng.* 2021;68(2):117–135. <https://doi.org/10.1134/S0040601521020051>
6. Semeiko K.V., Kustovskyi S.S., Kupriyanchuk S.V., et al. Dependence of the Pyrocarbon Structure on the Parameters of the Process of Pyrolysis of Hydrocarbon Gases in an Electrothermal Fluidized Bed. *J. Eng. Phys. Thermophys.* 2020;93(3):677–684. <https://doi.org/10.1007/s10891-020-02166-9>
7. Митрофанов А.В., Мизонов В.Е., Василевич С.В., Малько М.В. Опытнo-теоретическое исследование гидромеханических процессов в электротермическом кипящем слое. *Международный Косыгинский форум. МНТС Плановский-2021*. 2021. Т. 1. С. 54–57.
8. Митрофанов А.В., Василевич С.В., Малько М.В., Овчинников Л.Н., Шпейнова Н.С. Разработка математической модели псевдооживления частиц при наличии внутренних источников теплоты. *Вестник Ивановского государственного энергетического университета (Вестник ИГЭУ)*. 2022;6:49–57.
9. Бородуля В.А., Виноградов Л.М., Гребеньков А.Ж., Михайлов А.А., Сидорович А.М. Карбидотермическое восстановление SiO<sub>2</sub> и образование карбида кремния в электротермическом кипящем слое. В сб. трудов: *Тепло- и массоперенос-2012*. Минск: ИТМО им. А.В. Лыкова НАН Беларуси; 2013. С. 121–127.
10. Бородуля В.А., Виноградов Л.М., Гребеньков А.Ж., Михайлов А.А. Синтез карбида кремния в электротермическом реакторе с кипящим слоем углеродных частиц. *Горение и плазмохимия*. 2015;13(2):92–102.
11. Бородуля В.А., Гребеньков А.Ж., Михайлов А.А. Особенности образования различных структурных модификаций карбида кремния при его карботермическом синтезе в реакторе электротермического кипящего слоя. В сб. трудов: *Тепло- и массоперенос – 2018*. Минск: ИТМО им. А.В. Лыкова НАН Беларуси; 2019. С. 107–114.
12. Бородуля В.А., Виноградов Л.М., Гребеньков А.Ж., Михайлов А.А. *Способ и установка для получения карбида кремния*: Евразийский патент 027539. Заявка № 201500555; заявл. 07.05.2015, опубл. 31.08.2017.
13. Kuzevanov V.S., Garyaev A.B., Zakozhurnikov S.S., Zakozhurnikova G.S. Model of continuous production of fine silicon carbide. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2019;537(3):032106. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/537/3/032106>

## REFERENCES

1. Vasil'eva E.V., Cherkasova T.G., Nevedrov A.V., Papin A.V., Subbotin S.P. The possibility of modernizing coke chemical production using a computer program for predicting the yield of chemical coking products. In: *Chemistry and Chemical Technology: Achievements and Prospects: Proceedings of the Fifth All-Russian Conference*. 2020. P. 83.1–83.3 (in Russ.).
2. Ryabov G.A., Folomeev O.M. Problems of Hydrodynamics and Heat Transfer in Interconnected Bed Reactors for CO<sub>2</sub> Capture and Obtaining Hydrogen. *Therm. Eng.* 2023;70(4):311–322. <https://doi.org/10.1134/S0040601523040055>
3. Prado D.S., Vilarrasa-García E., Samprónha E., et al. Multiple approaches for large-scale CO<sub>2</sub> capture by adsorption with 13X zeolite in multi-stage fluidized beds assessment. *Adsorption*. 2023. <https://doi.org/10.1007/s10450-023-00422-x>
4. Sun L., Yin F., Cao J., et al. Numerical Study on the Process of Chemical Looping Hydrogen Production with Multiple Circulating Fluidized Bed Reactors. *J. Therm. Sci.* 2023;32(5):1945–1954. <https://doi.org/10.1007/s11630-023-1872-1>
5. Ryabov G.A. A Review of the Research Results into the Technologies of Solid-Fuel Combustion in a Circulating Fluidized Bed Conducted Abroad and in Russia. *Therm. Eng.* 2021;68(2):117–135. <https://doi.org/10.1134/S0040601521020051>
6. Semeiko K.V., Kustovskyi S.S., Kupriyanchuk S.V., et al. Dependence of the Pyrocarbon Structure on the Parameters of the Process of Pyrolysis of Hydrocarbon Gases in an Electrothermal Fluidized Bed. *J. Eng. Phys. Thermophys.* 2020;93(3):677–684. <https://doi.org/10.1007/s10891-020-02166-9>
7. Mitrofanov A.V., Mizonov V.E., Vasilevich S.V., Mal'ko M.V. Experimental-calculated study of hydro-mechanical processes within electrothermal fluidized bed. *Kosygin International Forum. MNTS Planovskiy-2021*. 2021. V. 1. P. 54–57 (in Russ.).
8. Mitrofanov A.V., Vasilevich S.V., Mal'ko M.V., Ovchinnikov L.N., Shpeynova N.S. Development of a mathematical model of fluidization of particles in presence of internal heat sources. *Vestnik Ivanovskogo gosudarstvennogo energeticheskogo universiteta (Vestnik IGEU) = Vestnik of Ivanovo State Power Engineering University (Vestnik IGEU)*. 2022;6:49–57 (in Russ.).
9. Borodulya V.A., Vinogradov L.M., Greben'kov A.Zh., Mikhailov A.A., Sidorovich A.M. Carbide-thermal reduction of SiO<sub>2</sub> and formation of silicon carbide in an electrothermal fluidized bed. In: *Teplo- i Massoperenos – 2012*. Minsk: A.V. Lykov ITMO, NAS of Belarus; 2013. P. 121–127 (in Russ.).
10. Borodulya V.A., Vinogradov L.M., Greben'kov A.Zh., Mikhailov A.A. Synthesis of silicon carbide in electrothermal reactor with fluidized bed of carbon particles. *Gorenje i Plazmokhimiya*. 2015;13(2):92–102 (in Russ.).
11. Borodulya V.A., Greben'kov A.Zh., Mikhailov A.A. Features of the formation of various structural modifications of silicon carbide during its carbothermal synthesis in an electrothermal fluidized bed reactor. In: *Teplo- i Massoperenos – 2018*. Minsk: A.V. Lykov ITMO, NAS of Belarus; 2019. P. 107–114 (in Russ.).
12. Borodulya V.A., Vinogradov L.M., Greben'kov A.Zh., Mikhailov A.A. *Method and plant for obtaining silicon carbide*: Eur. Pat. 27539. Publ. 31.08.2017 (in Russ.).
13. Kuzevanov V.S., Garyaev A.B., Zakozhurnikov S.S., Zakozhurnikova G.S. Model of continuous production of fine silicon carbide. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2019;537(3):032106. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/537/3/032106>
14. Kuzevanov V.S., Zakozhurnikov S.S., Zakozhurnikova G.S., Garyaev A.B. Finely dispersed silicon carbide synthesis model in the electrothermal reactor with periodic batch loading. *J. Phys.: Conf. Ser.: Hydrodynamics and Heat and Mass Transfer*. 2020;1683:022054. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1683/2/022054>

14. Kuzevanov V.S., Zakozhurnikov S.S., Zakozhurnikova G.S., Garyaev A.B. Finely dispersed silicon carbide synthesis model in the electrothermal reactor with periodic batch loading. *J. Phys.: Conf. Ser.: Hydrodynamics and Heat and Mass Transfer*. 2020;1683:022054. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1683/2/022054>
15. Kuzevanov V.S., Zakozhurnikov S.S., Zakozhurnikova G.S. Model and results of a study of the synthesis of finely dispersed silicon carbide in an electro-thermal reactor. *Solid State Phenomena*. 2021;316:147–152. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.316.147>
16. Семейко К.В., Малиновский А.И., Гребеньков А.Ж., Саенко С.Ю., Лобач К.В. Кустовская А.Д., Ляпощенко А.А., Склабинский В.И. Разработки технологий получения карбида кремния (обзор). *Вестник НЯЦ РК*. 2021;2:30–41. <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2021-2-30-41>
17. *Higher Transcendental Function*: in 3 v. V. I. McGraw – Hill Book Company. Inc.; 1953. 395 p.
18. Фиктенгольд Г.М. *Курс дифференциального и интегрального исчисления*: в 3-х т. М.–Л.: Гостехиздат; 1948. Т. 2. 793 с.
19. Барабанов Н.Н., Земскова В.Т., Митрофанов А.Д., Ермолаева Е.В. Математическое моделирование процесса карбидизации синтактных пенопластов. *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 1998;41(5):32–34.
20. Li X., Zhang G., Tronstad R., Ostrovski O. Reduction of quartz to silicon monoxide by methane-hydrogen mixtures. *Metall. Mater. Trans. B: Process Metall. Mater. Processing Sci.* 2016;47(4):2197–2204. <https://doi.org/10.1007/s11663-016-0670-5>
21. Уоллис Г. *Одномерные двухфазные течения*: пер. с англ. М.: Мир; 1972. 440 с.
22. Агеев О.А. *Карбид кремния: технология, свойства, применение*. Харьков: ИСМА; 2010. 531 с. ISBN 978-966-02-5445-9
15. Kuzevanov V.S., Zakozhurnikov S.S., Zakozhurnikova G.S. Model and results of a study of the synthesis of finely dispersed silicon carbide in an electro-thermal reactor. *Solid State Phenomena*. 2021;316:147–152. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.316.147>
16. Simeiko K.V., Malinouski A.I., Grebenkov A.Zh., Sayenko S.Yu., Lobach K.V., Kustovskaya A.D., Liaposhchenko O.O., Sklabinskiy V.I. Development of technologies of silicon carbide producing (Review). *Vestnik NYaTs RK = NNC RK Bulletin*. 2021;2:30–41 (in Russ.). <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2021-2-30-41>
17. *Higher Transcendental Function*: in 3 v. V. I. McGraw – Hill Book Company. Inc.; 1953. 395 p.
18. Fikhtengolts G.M. *Kurs differentsial'nogo i integral'nogo ischisleniya (Course of Differential and Integral Calculus)*: in 3 v. Moscow–Leningrad: Gostekhizdat; 1948. V. 2. 793 p. (in Russ.).
19. Barabanov N.N., Zemskova V.T., Mitrofanov A.D., Ermolaeva E.V. Mathematical modeling of the process of carbidization of syntactic foams. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. = ChemChemTech*. 1998;41(5): 32–34 (in Russ.).
20. Li X., Zhang G., Tronstad R., Ostrovski O. Reduction of quartz to silicon monoxide by methane-hydrogen mixtures. *Metall. Mater. Trans. B: Process Metall. Mater. Processing Sci.* 2016;47(4):2197–2204. <https://doi.org/10.1007/s11663-016-0670-5>
21. Wallis G. *Odnomernye dvukhfaznye techeniya (One-Dimensional Two-Phase Flows)*: transl. from Engl. Moscow: Mir; 1972. 440 p. (in Russ.). [Wallis G. *One-Dimensional Two-Phase Flows*. NY: McGraw-Hill; 1969. 408 p.]
22. Ageev O.A. *Karbid kremniya: tekhnologiya, svoystva, primeneniye (Silicon Carbide: Technology, Properties, Applications)*. Kharkov: ISMA; 2010. 531 p. (in Russ.). ISBN 978-966-02-5445-9

## Об авторах

**Кузеванов Вячеслав Семенович**, д.т.н., профессор, кафедра энергетики, Филиал ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский университет «МЭИ» в г. Волжском (404110, Волгоградская область, г. Волжский, пр-т Ленина, д. 69). E-mail: vyacheslavkuzevanov@gmail.com. Scopus Author ID 57204855036, SPIN-код РИНЦ 7835-6260.

**Закожурников Сергей Сергеевич**, к.т.н., доцент, кафедра высшей математики-3, Институт перспективных технологий и индустриального программирования, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: jester.vlz@mail.ru. Scopus Author ID 57198768825, ResearcherID ABG-4696-2020, SPIN-код РИНЦ 1864-0437, <https://orcid.org/0000-0003-2354-9656>

**Закожурникова Галина Сергеевна**, к.т.н., доцент, кафедра теплотехники и гидравлики, ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: galya.vlz@mail.ru. Scopus Author ID 57198782591, ResearcherID HNY-8485-2022, SPIN-код РИНЦ 7209-9481, <https://orcid.org/0000-0002-4870-0749>

## About the authors

**Vyacheslav S. Kuzevanov**, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Department of Energy, National Research University MPEI, Volgzhsky Branch, (69, Lenina pr., Volgzhsky, Volgograd oblast, 404110, Russia). E-mail: vyacheslavkuzevanov@gmail.com. Scopus Author ID 57204855036, RSCI SPIN-code 7835-6260.

**Sergey S. Zakozhurnikov**, Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Higher Mathematics-3, Institute for Advanced Technologies and Industrial Programming, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia). E-mail: jester.vlz@mail.ru. Scopus Author ID 57198768825, ResearcherID ABG-4696-2020, RSCI SPIN-code 1864-0437, <https://orcid.org/0000-0003-2354-9656>

**Galina S. Zakozhurnikova**, Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Heat Engineering and Hydraulics, Volgograd State Technical University, (28, Lenina pr., Volgograd, 400005, Russia). E-mail: galya.vlz@mail.ru. Scopus Author ID 57198782591, ResearcherID HNY-8485-2022, RSCI SPIN-code 7209-9481, <https://orcid.org/0000-0002-4870-0749>

---

Отпечатано в МИРЭА – Российском технологическом университете.

119454, РФ, Москва, пр-т Вернадского, д. 78.

Подписано в печать 30.04.2024.

Формат 60×90/8. Печать цифровая.

Уч.-изд. листов 10.75.

Тираж 100 экз. Заказ № 1086.

Подписку на печатную версию журнала

*Тонкие химические технологии = Fine Chemical Technologies*  
можно оформить через ООО «Агентство «Книга-Сервис»,

[www.akc.ru](http://www.akc.ru).

Подписной индекс: **36924**.

Printed in MIREA – Russian Technological University.

78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russian Federation.

Signed to print on April 30, 2024.

Format 60×90/8. Digital print.

C.p.l. 10.75.

100 copies. Order no. 1086.

Subscription to the

*Tonkie Khimicheskie Tekhnologii = Fine Chemical Technologies*  
printed version can be made through the *Kniga-Servis* Agency,

[www.akc.ru](http://www.akc.ru).

Subscription index: **36924**.

