



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(6)

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, № 6, 2024

Tonkie Khimicheskie Tekhnologii =  
Fine Chemical Technologies.  
Vol. 19, No. 6, 2024

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-6>  
[www.finechem-mirea.ru](http://www.finechem-mirea.ru)

**Тонкие химические технологии =  
Fine Chemical Technologies  
2024, том 19, № 6**

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   |
| Редактор             | С.М. Мазина  |
| Научные редакторы    | д.х.н., проф. Т.М. Буслаева<br>д.х.н., проф. А.А. Ищенко<br>д.т.н., проф. А.В. Марков<br>д.х.н., проф. В.А. Тверской |
| Компьютерная верстка | С.В. Трофимов  |

РФ, 119571, Москва, пр. Вернадского, 86, оф. Р-108.  
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. 6**

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   |
| Editor             | Sofya M. Mazina  |
| Science editors    | Dr. Sci. (Chem.), Prof. Tatyana M. Buslaeva<br>Dr. Sci. (Chem.), Prof. Anatolii A. Ischenko<br>Dr. Sci. (Eng.), Prof. Anatolii V. Markov<br>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

### ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

485

*А.В. Лесин, А.В. Исаев, Б.П. Тонконогов, С.В. Дунаев, А.Б. Куликов*  
Математическая модель зависимости динамической вязкости моторных масел от температуры, концентрации сажи и ее морфологии

497

*В.Н. Сапунов, Ю.Л. Зотов, Нгуен Тхань Тунг, Ю.В. Попов, Е.В. Шишкин*  
Высокоэффективная каталитическая система для жидкофазного окисления 1-хлор-*n*-гексадекана кислородом воздуха

### БИОХИМИЯ И БИОТЕХНОЛОГИЯ

508

*В.М. Кочетков, И.С. Гаганов, Д.В. Толкин, В.В. Кочетков, П.А. Нюньков*  
Повышение эффективности работы биореактора для культивирования метаноксиляющих бактерий за счет снижения концентрации углекислого газа в культуральной жидкости

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

517

*П.А. Повернов, Л.С. Шибряева, С.М. Аншин*  
Влияние модифицирующих добавок на структуру и свойства биоразлагаемых смесей на основе поли-3-гидроксibuтирата и бутадиен-нитрильного каучука

528

*С.В. Полунин, К.А. Атамас, И.Ю. Горбунова, П.А. Морозова, К.М. Мараховский*  
Осцилляционная реометрия процесса отверждения эпоксидных связующих, модифицированных полиэфиримидом

536

*М.Д. Соколова, А.Р. Халдеева, М.Л. Давыдова, А.Ф. Федорова, Н.В. Шадрин*  
Исследование влияния сверхвысокомолекулярного полиэтилена и полиэтилена низкого давления на свойства и структуру резин на основе этиленпропилендиенового каучука

### ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

547

*М.Н. Мирошниченко, В.Н. Колосов*  
Высокодисперсные порошки молибдата хрома(III), полученные твердофазным синтезом

### МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ИНФОРМАЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

555

*Т.А. Михайлова, С.А. Мустафина*  
Компьютерное моделирование процесса синтеза бутадиен-стирольного каучука: влияние подачи регулятора на характеристики продукта

## Contents

---

### CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES

- 485** *Anatoly V. Lesin, Alexander V. Isaev, Boris P. Tonkonogov, Sergey V. Dunaev, Albert B. Kulikov*  
A mathematical model of the dynamic viscosity dependence of motor oils on temperature, soot concentration, and its morphology
- 497** *Valentin N. Sapunov, Yuriy L. Zotov, Nguyen Thanh Tung, Yuriy V. Popov, Evgeniy V. Shishkin*  
Highly efficient catalytic system for liquid-phase oxidation of 1-chloro-*n*-hexadecane with atmospheric oxygen

### BIOCHEMISTRY AND BIOTECHNOLOGY

- 508** *Vladimir M. Kochetkov, Ivan S. Gaganov, Dmitry V. Tolkin, Vladimir V. Kochetkov, Pavel A. Nyunkov*  
Increasing the efficiency of bioreactor operation for cultivation of methane-oxidizing bacteria under conditions of decreasing carbon dioxide concentration in the cultural liquid

### SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERS AND POLYMERIC COMPOSITES

- 517** *Pavel A. Povernov, Lyudmila S. Shibryaeva, Sergei M. Anshin*  
Influence of modifying additives on the structure and properties of biodegradable mixtures based on poly-3-hydroxybutyrate and nitrile butadiene rubber
- 528** *Stepan V. Polunin, Kirill A. Atamas, Irina Yu. Gorbunova, Polina A. Morozova, Konstantin M. Marakhovsky*  
Oscillation rheometry of curing process of epoxy binders modified with polyetherimide
- 536** *Marina D. Sokolova, Anna R. Khaldeeva, Maria L. Davydova, Aitalina F. Fedorova, Nikolay V. Shadrinov*  
Study of the influence of ultra-high molecular weight polyethylene and high-density polyethylene on the properties and structure of ethylene propylene diene monomer rubber

### CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS

- 547** *Marina N. Miroshnichenko, Valery N. Kolosov*  
Highly dispersed chromium(III) molybdate powders obtained by solid phase synthesis

### MATHEMATICAL METHODS AND INFORMATION SYSTEMS IN CHEMICAL TECHNOLOGY

- 555** *Tatiana A. Mikhailova, Svetlana A. Mustafina*  
Computer modeling of the synthesis of styrene–butadiene rubber: Influence of the feed of a chain transfer agent on the characteristics of the product

УДК 519.87\*[665.761/532.13+661.666.4]

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-6-485-496>

EDN JTDOHN



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

# Математическая модель зависимости динамической вязкости моторных масел от температуры, концентрации сажи и ее морфологии

А.В. Лесин<sup>1</sup>, А.В. Исаев<sup>1</sup>, Б.П. Тонконогов<sup>2</sup>, С.В. Дунаев<sup>1</sup>, А.Б. Куликов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Российская академия наук, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup> Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) им. И.М. Губкина, Москва, 119991 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: lesinav@ips.ac.ru

## Аннотация

**Цели.** Быстрый холодный пуск аварийных и вспомогательных энергетических установок на базе дизельных двигателей в любое время должен осуществляться без особых проблем и в кратчайшие сроки. Одним из основных факторов, влияющих на безаварийный пуск энергетических установок, является состояние моторного масла. В процессе работы дизельного двигателя моторное масло накапливает в своем составе сажу, что негативно влияет на его реологические свойства. Цель работы — разработка математической модели изменения динамической вязкости моторных масел в зависимости от температуры с учетом концентрации сажи и ее морфологии на основе результатов экспериментальных исследований.

**Методы.** В качестве образцов масел для приготовления модельных смесей использовались штатно применяемые моторные масла для дизельных двигателей М-14Д<sub>2</sub>СЕ и М-5з/14Д<sub>2</sub>СЕ. В качестве дисперсной фазы суспензий использовался технический углерод марок N110, N220, N330 и N220 пылящий (негранулированный). Реологические свойства образцов определялись на ротационном реометре TA Instruments DHR-2. Полученные экспериментальные данные обрабатывались методами математической статистики с получением аппроксимирующих зависимостей.

**Результаты.** В работе представлены анализ различных подходов к описанию реологии суспензий и результаты экспериментальных исследований вязкостно-температурных характеристик (ВТХ) модельных образцов масел, содержащих сажу. Показано, что существующие модели зависимости динамической вязкости суспензий от температуры, объемной концентрации дисперсной фазы, размеров и формы ее частиц не позволяют адекватно описать ВТХ моторных масел, содержащих сажу. Предложена модель реологических свойств саже-масляных суспензий в виде математической зависимости их динамической вязкости от температуры, массовой концентрации сажи, плотности материала и размеров сажевых частиц, от характеристик формы и структуры первичных агрегатов, а также от соотношения размеров агрегатов и молекул дисперсионной среды.

**Выводы.** Показано, что для адекватного описания ВТХ моторных масел, содержащих сажу, необходимо учитывать характеристики структуры первичных агрегатов сажевых частиц. Разработана математическая модель ВТХ масел в виде зависимости их динамической вязкости от температуры, массовой концентрации сажи, плотности материала частиц, степени несферичности агрегатов, соотношения размеров частиц дисперсной фазы (агрегатов или одиночных частиц неагрегированной сажи) и молекул масла, а также структурности сажи, характеризующейся стандартным показателем — адсорбцией дибутилфталата.

## Ключевые слова

математическая модель, динамическая вязкость, моторное масло, сажа, структура агрегатов, реологические свойства

Поступила: 20.08.2024

Доработана: 16.09.2024

Принята в печать: 21.10.2024

## Для цитирования

Лесин А.В., Исаев А.В., Тонконогов Б.П., Дунаев С.В., Куликов А.Б. Математическая модель зависимости динамической вязкости моторных масел от температуры, концентрации сажи и ее морфологии. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(6):485–496. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-6-485-496>

## RESEARCH ARTICLE

# A mathematical model of the dynamic viscosity dependence of motor oils on temperature, soot concentration, and its morphology

Anatoly V. Lesin<sup>1</sup>, Alexander V. Isaev<sup>1</sup>, Boris P. Tonkonogov<sup>2</sup>, Sergey V. Dunaev<sup>1</sup>, Albert B. Kulikov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

<sup>2</sup> *Gubkin University, Moscow, 119991 Russia*

✉ *Corresponding author, e-mail: lesinav@ips.ac.ru*

## Abstract

**Objectives.** A quick cold start of emergency and auxiliary power units based on diesel engines should be possible at any time without problems and in the shortest possible time. The condition of the engine oil is one of the most important factors influencing the smooth start-up of power plants. During diesel engine operation, engine oil accumulates soot in its composition, negatively affecting its rheological properties. The aim of this research is to develop a mathematical model to describe changes in the dynamic viscosity of motor oils as a function of temperature. This model will account for the concentration of soot and its morphology, based on the results of experimental studies.

**Methods.** Standardly used motor oils for diesel engines M-14D<sub>2</sub>SE and M-5z/14D<sub>2</sub>SE were used as oil samples in the preparation of model mixtures. The dispersed phase of the suspensions comprised carbon black of the N110, N220, N330, and N220 grades, characterized by a dusty (nongranular) texture. The rheological properties of the samples were determined using a TA Instruments DHR-2 rotational rheometer. The experimental data was subjected to mathematical statistical processing, in order to obtain approximating dependencies.

**Results.** The paper presents an analysis of the various approaches to the description of the rheology of suspensions and the results of experimental studies of the viscosity-temperature characteristics (VTCs) of model samples of oils containing soot. The extant models of the dependence of the dynamic viscosity of suspensions on temperature, volume concentration of the dispersed phase, particle size and shape are demonstrated to be inadequate for the description of the VTCs of motor oils containing soot. A model of the rheological properties of soot-oil suspensions is proposed in the form of a mathematical dependence of their dynamic viscosity on temperature, mass concentration of soot, material density and size of soot particles, characteristics of the shape and structure of primary aggregates and the ratio of the sizes of aggregates and molecules of the dispersion medium.

**Conclusions.** It was demonstrated that a comprehensive description of the VTCs of engine oils containing soot necessitates the consideration of the structural characteristics of the primary aggregates of soot particles. A mathematical model of the VTCs of oils was developed. This model is based on the dependence of the dynamic viscosity of oils on temperature, mass concentration of soot, density of the particle material, degree of non-sphericity of aggregates, the ratio of the particle sizes of the dispersed phase (either aggregates or single particles of non-aggregated soot) and oil molecules, and on the structure of soot, characterized by adsorption of dibutyl phthalate.

## Keywords

mathematical model, dynamic viscosity, engine oil, soot, structure of aggregates, rheological properties

Submitted: 20.08.2024

Revised: 16.09.2024

Accepted: 21.10.2024

## For citation

Lesin A.V., Isaev A.V., Tonkonogov B.P., Dunaev S.V., Kulikov A.B. A mathematical model of the dynamic viscosity dependence of motor oils on temperature, soot concentration, and its morphology. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(6):485–496. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-6-485-496>

## ВВЕДЕНИЕ

Среди различных характеристик моторного масла (ММ) важное место занимает его вязкостно-температурная характеристика (ВТХ). Вязкость масла критически определяет такие эксплуатационные характеристики дизеля, как пусковые свойства, время выхода на режим принятия 100% нагрузки, эксплуатационный расход топлива — через работу трения собственно двигателя и затраты энергии на привод его агрегатов. Вязкость масла влияет также на суммарные выбросы токсичных веществ с отработавшими газами, т.к. масса выбросов пропорциональна расходу топлива, который возрастает с ростом работы трения, увеличивающейся пропорционально вязкости ММ, при условии постоянства внешней нагрузки.

ВТХ ММ достаточно полно характеризует его реологические свойства. ВТХ ММ, в первую очередь, определяется природой базовой основы масла. Зачастую для повышения вязкости и индекса вязкости используют вязкостные (загущающие) присадки. Их использование позволяет получить масла, обладающие пологой ВТХ. Загущающие присадки в сочетании с присадками, улучшающими смазочные свойства, позволяют создавать энергосберегающие масла [1].

Анализ показывает, что вязкость ММ не остается постоянной в процессе эксплуатации и изменяется в зависимости от накопления в нем различных загрязнений. При попадании в масло моторного топлива вязкость масла уменьшается, при этом снижается температура вспышки в открытом тигле, что используется в качестве диагностического параметра неисправностей двигателя, приводящих к разжижению масла моторным топливом.

В работающем ММ находится обычно небольшое количество продуктов износа трущихся деталей, это объясняется, с одной стороны, небольшим количеством продуктов износа, образующихся и выносимых ММ из зон трения, и, с другой стороны, их эффективным удалением из потока масла фильтрами очистки и оседанием в картере тяжелых частиц продуктов износа.

Наибольшее количество загрязнений работающего ММ, находящихся постоянно в циркулирующем потоке, представляют собой мелкие частицы сажи, не задерживаемые фильтрами. Эти частицы часто имеют в своем составе адсорбированные продукты деструкции и химического превращения компонентов масла в процессе эксплуатации.

В бюллетене<sup>1</sup> отмечается, что сажа находится в масле во взвешенном состоянии без каких-либо последствий до тех пор, пока не начинается снижение содержания активных компонентов присадок. Со временем сажа коагулирует и скапливается в картере, унося на своей поверхности компоненты присадок, что приводит к ускорению износа трущихся деталей (цилиндропоршневой группы и клапанного механизма).

По мере увеличения концентрации сажи в ММ растет его вязкость, постепенно достигая предельного значения, при котором эксплуатация дизеля становится невозможной, и масло заменяется на свежее. При этом увеличение вязкости масла по мере накопления в нем сажи может маскироваться снижением вязкости из-за попадания топлива в масло.

В связи с тем, что осуществление постоянного мониторинга состояния работающего масла трудозатратно и экономически не выгодно, представляет интерес разработка математической модели изменения динамической вязкости ММ в зависимости от возрастающей в процессе эксплуатации двигателя концентрации сажи.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

### Материалы

Для исследования реологических свойств суспензий были выбраны штатно применяемые в среднеоборотных дизельных двигателях масла М-14Д<sub>2</sub>СЕ и М-5з/Д<sub>2</sub>СЕ (ООО «Производство Завод имени Шаумяна», Россия).

В качестве дисперсной фазы в исследованиях использовались товарные марки технического углерода N110, N220, N220p (пылящая, отобранная из рукавного фильтра установки до грануляции) и N330 российского производства компании АО «Нижнекамсктехуглерод».

В интересах сокращения объема статьи далее будут рассматриваться результаты экспериментов для ММ марок М-14Д<sub>2</sub>СЕ и N220p, как дисперсной фазы.

Аппроксимирующая зависимость для чистого масла принята в виде:

$$\mu(T) = \exp\left(\exp\left(a \cdot T^{-4} + b \cdot T^{-2} + c\right)\right) - 1. \quad (1)$$

Значения коэффициентов в формуле (1):  $a = -1.29 \cdot 10^{10}$ ;  $b = 1.03 \cdot 10^6$ ;  $c = -1.13$ .

<sup>1</sup> Эксплуатационный бюллетень. Рекомендации по применению моторного масла фирмы Камминз. 2002 г., 15 с. [Cummins service Bulletin 4960819-07. 2002. 15 p.]

## Методы

Реологические свойства модельных образцов исследовались на ротационном реометре DHR-2 (TA Instruments, США) с использованием измерительного узла конус-плоскость (диаметр плоскости 40 мм, угол между образующей конуса и плоскостью 2°). Температурные зависимости вязкости получали при постоянной скорости сдвига 100 с<sup>-1</sup> и скорости изменения температуры 2°С/мин при повышении температуры от 20 до 120°С и при понижении температуры от комнатной до -60°С.

## Анализ аналитических подходов к описанию ВТХ саже-масляных суспензий

Большинство предлагаемых в научно-технической литературе зависимостей динамической вязкости дисперсных систем может быть сведено к виду:

$$\mu(T, \varphi) = \mu_0(T) \cdot F(\varphi), \quad (2)$$

где  $\mu_0(T)$  — динамическая вязкость дисперсионной среды в функции абсолютной температуры;  $F(\varphi)$  — функция объемной концентрации дисперсной фазы.

Одна из первых известных формул для расчета вязкости суспензий была предложена А. Эйнштейном [2]:

$$\mu(\varphi) = \mu_0 \cdot F(\varphi) = \mu_0 \cdot (1 + \varepsilon \cdot \varphi), \quad (3)$$

где  $\varepsilon$  — коэффициент для частиц дисперсной фазы эллипсоидной формы (в частности, для сферических частиц в теоретически выведенной Эйнштейном формуле при сделанных им допущениях при расчете диссипации энергии при обтекании уединенной сферы вязкой жидкостью значение  $\varepsilon$  равно 2.5, а экспериментально полученное значение  $\varepsilon$  для сферических частиц равно 2.9);  $\mu_0$  — вязкость при фиксированной температуре.

Как видно, формула (3) является частным случаем формулы (2), из которой следует, что вязкость суспензии зависит от температуры только через вязкость дисперсионной среды. Необходимо отметить, что зависимость вида (3) дает корректные результаты только при  $\varphi < 0.04$ , когда можно пренебречь гидродинамическим взаимодействием между частицами дисперсной фазы.

При более высоких концентрациях частиц дисперсной фазы в суспензиях становится заметным взаимодействие полей течений дисперсионной среды вокруг соседних частиц, и вязкость нелинейно растет по мере увеличения концентрации дисперсной фазы.

В этом случае становится более адекватным уравнение более общего вида [2]:

$$\mu(\varphi) = \mu_0 \cdot (1 + \varepsilon_1 \cdot \varphi + \varepsilon_2 \cdot \varphi^2 + \varepsilon_3 \cdot \varphi^3), \quad (4)$$

где значения коэффициентов  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ ,  $\varepsilon_3$  различны у разных авторов. В [3] приведены многочисленные варианты значений этих коэффициентов для различных диапазонов значений  $\varphi$ , при этом практически во всех литературных источниках  $\varepsilon_1 = 2.5$ , а остальные коэффициенты могут существенно отличаться. Например, в [4] приводится формула Ванда с коэффициентами  $\varepsilon_1 = 2.5$ ,  $\varepsilon_2 = 6.25$ ,  $\varepsilon_3 = 15.6$ , которые позволяют получить достаточно высокую точность вычисления вязкости суспензий с невысоким содержанием дисперсной фазы ( $\varphi < 0.3$ ), когда столкновения частиц и перекрывание сольватных слоев, сформированных частью дисперсионной среды, настолько редкое, что влияние их на течение суспензий весьма незначительное.

Предлагаются формулы для расчета вязкости суспензий, в которых функция объемной концентрации дисперсной фазы  $F(\varphi)$  имеет иной вид. Так, в фундаментальной монографии С. Бретшнайдера [3] приводится формула Кунитца:

$$\mu(\varphi) = \mu_0 \cdot (1 + 0.5 \cdot \varphi) \cdot (1 - \varphi)^4, \quad (5)$$

вычисления по которой, однако, дают абсолютно неверные и противоречащие экспериментальным данным результаты, что связано, очевидно, с ошибкой в знаке «-» во второй скобке. Эта ошибка, к сожалению, встречается во многих других обзорах и справочных изданиях.

При замене знака «-» на «+» результаты вычислений по формуле (5) оказываются достаточно близки к получаемым по другим проверенным аппроксимациям.

В [3] также приводится формула Кургаева, которая, по мнению автора [3], дает наилучшее соответствие с результатами экспериментального определения динамической вязкости суспензий в области значений  $\varphi < 0.25$ :

$$\mu(\varphi) = \mu_0 \cdot \left( 1 + \frac{2 \cdot \varphi}{\left( 1 - 1.2 \cdot \varphi^{\frac{2}{3}} \right)^2} \right). \quad (6)$$

В [4] приводится формула Барни и Мирзахи для концентрированных суспензий, проявляющих неньютоновские свойства:

$$\mu(\varphi) = \mu_0 \cdot \exp\left(\frac{k_1 \cdot \varphi}{1 - k_2 \cdot \varphi}\right), \quad (7)$$

где  $k_1 = 2.5$ ;  $k_2 = 0.75 \dots 1.5$  у разных авторов.

Рассмотренные выше аппроксимации (3)–(7) не учитывают размеры и форму частиц, хотя при определенных соотношениях концентрации и размеров частиц дисперсной фазы такой учет необходим. В связи с этим в [4] предлагается следующая аппроксимация для суспензий с частицами сферической формы:

$$\mu(\varphi) = \mu_0 \cdot \left( 1 + 2.5 \cdot \varphi + \frac{3}{4} \cdot \varphi \cdot \exp\left(\frac{m \cdot \varphi}{(\varphi - \varphi_{\max})^2}\right) \right), \quad (8)$$

где  $m = 2.2 + 0.033a$ ;  $a$  — размер частиц в мкм;  $\varphi_{\max} = 0.74$  — концентрация частиц при максимально плотной упаковке.

Г.И. Келбалиев [4] отмечает, что результаты расчета вязкости суспензий по формуле (8) хорошо согласуются с экспериментальными данными. Однако он, как и авторы ряда других работ (например, М.А. Морозова<sup>2</sup> и П.И. Пилов [5]), делает ошибочное заключение о том, что с увеличением размеров частиц дисперсной фазы вязкость также растет.

В работе П.И. Пилова [5] предложена теоретически обоснованная формула для расчета коэффициента динамической вязкости суспензий, учитывающая не только объемную концентрацию дисперсной фазы  $\varphi$  и радиус ее частиц  $r$ , но и свойства их поверхности путем введения в формулу толщины пограничного слоя дисперсионной среды на поверхности частиц дисперсной фазы  $\lambda$ :

$$\mu(\varphi, r, \lambda) = \mu_0 \cdot \frac{1}{1 - \left(1 + \frac{\lambda}{r}\right) \cdot \sqrt[3]{\frac{\varphi}{k_v}}}, \quad (9)$$

где  $k_v$  — коэффициент упаковки частиц дисперсной фазы, равный  $\pi/6$  для кубической упаковки и 0.625 для произвольной упаковки.

Из формулы (9) видно, что с уменьшением размеров частиц дисперсной фазы вязкость суспензии растет. При этом необходимо учитывать, что работа [5] посвящена гравитационной сепарации полезных ископаемых, а, следовательно, связана в основном с грубодисперсными суспензиями. Поэтому требуется проверка адекватности этой формулы применительно к суспензиям сажи в ММ.

В работе В.Я. Рудяка [6], посвященной исследованию вязкости наножидкостей (дисперсных систем, состоящих из жидкости и наночастиц, к которым относится и неагрегированная сажа в ММ), показано, что зависимость вязкости суспензии от концентрации

наночастиц, независимо от материала частиц, может быть описана формулой вида:

$$\mu(\varphi) = \mu_0 \cdot (1 + \varepsilon_1 \cdot \varphi + \varepsilon_2 \cdot \varphi^2), \quad (10)$$

в которой коэффициенты  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  существенно превосходят по величине аналогичные коэффициенты в формуле (4). Так, в зависимостях для суспензий с наночастицами  $\text{TiO}_2$  они равны соответственно 5.45 и 108.2, в отличие от 2.5 и 6.25 в формуле Ванда [4]. Для суспензий частиц оксида алюминия(III)  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  равны 7.3 и 123, а для частиц меди они составляют 3.645 и 468.72 соответственно. Из этого автор [6] делает вывод от том, что коэффициент вязкости наножидкостей растет значительно быстрее с увеличением концентрации частиц, чем коэффициент вязкости обычной дисперсной жидкости, а значения коэффициентов  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  могут зависеть от размеров наночастиц и их материала.

В результате молекулярно-динамического моделирования [6] была получена зависимость вида:

$$\mu(\varphi) = \mu_0 \cdot \left[ \mu_{rB} + (5.25 \cdot \varphi + 40.94 \cdot \varphi^2) \times \exp\left(-0.208 \cdot \frac{D}{d}\right) \right], \quad (11)$$

где  $\mu_{rB} = 1 + 2.5 \cdot \varphi + 6.2 \cdot \varphi^2$  — относительная вязкость суспензии в формуле Бэтчелора [7],  $D$  — эффективный диаметр наночастиц,  $d$  — эффективный диаметр молекул дисперсионной среды. В [6] также показано, что реология неньютоновских наножидкостей хорошо описывается моделью вида:

$$\mu(\varphi) = K \cdot \gamma^{n-1}, \quad (12)$$

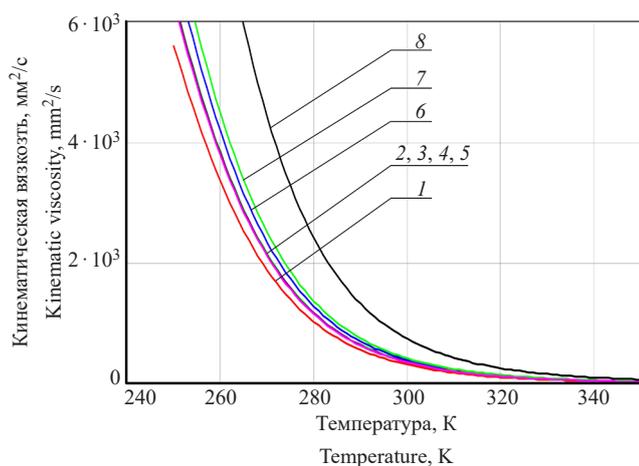
где  $\gamma$  — скорость сдвига;  $n = 1 - 36.3 \cdot \varphi + 5 \cdot \varphi^2$ ;  $K = 0.001 + \varphi - 230 \cdot \varphi^2 + 3700 \cdot \varphi^3$ .

Автор [6] считает, что о ньютоновском поведении наножидкостей можно говорить лишь в том случае, когда базовая жидкость является ньютоновской, а концентрация наночастиц не очень велика. По-видимому, объемные концентрации наночастиц в этом случае не превышают 10–15%. Коэффициент динамической вязкости при таких концентрациях можно представить в виде (10). Теперь, однако, коэффициенты в этом соотношении должны быть функциями размера наночастиц:

$$\mu(\varphi) = \mu_0 \cdot (1 + \varepsilon_1(D) \cdot \varphi + \varepsilon_2(D) \cdot \varphi^2). \quad (13)$$

<sup>2</sup> Морозова М.А. *Теплопроводность и вязкость наножидкостей*: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Новосибирск: Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения РАН; 2019. 103 с. [Morozova M.A. *Thermal conductivity and viscosity of nanofluids*. Diss. Cand. Sci. (Phys.-Math.). Novosibirsk: Institute of Thermophysics SB RAS; 2019. 103 p. (in Russ.).]

С целью оценки применимости рассмотренных выше аппроксимаций с их использованием были проведены расчеты кинематической вязкости масла М-14Д<sub>2</sub>СЕ и суспензий сажи на основе этого масла и технического углерода марки N220 (пылящей) в диапазоне температур от 250 до 350 К, результаты которых приведены на рис. 1. Марка N220 выбрана ввиду того, что из доступных товарных марок технического углерода по морфологии она наиболее близка к образцам сажи, описанным в публикациях, посвященных проблемам сажеобразования в дизелях [8–14].



**Рис. 1.** Аппроксимации для ВТХ масла М-14Д<sub>2</sub>СЕ (1) и его суспензий с сажей (5 об. %) по формулам: кривая (2) — формула (3); (3) — (6); (4) — (4); (5) — (7); (6) — (5); (7) — (11); (8) — (9)

**Fig. 1.** Approximations for the viscosity-temperature characteristics (VTCs) of M-14D<sub>2</sub>SE oil (1) and its suspensions with soot (5 vol %) according to the Eqs.: curve (2) — Eq. (3); (3) — (6); (4) — (4); (5) — (7); (6) — (5); (7) — (11); (8) — (9)

Как видно из рис. 1, все рассмотренные методы расчета ВТХ дают аналогичный характер зависимостей. При этом можно отметить, что почти все формулы, в которых учитывается только объемная концентрация дисперсной фазы, дают очень близкие результаты расчета вязкости. При этом с использованием формулы Эйнштейна получаются немного более низкие значения вязкости, чем по формулам Кургаева, Ванда, Барни и Мирзахи (последние три дают практически неразличимые результаты).

Достаточно хорошо описываются ВТХ саже-масляных суспензий также с помощью модели Кунитца, хотя в ней не учитываются размеры частиц дисперсной фазы (кривая б на рис. 1).

Для целей настоящей работы наиболее предпочтительной является модель (11), описанная в работе В.Я. Рудяка [6], поскольку она пригодна для расчетов вязкости суспензий в широком диапазоне значений объемной концентрации дисперсной фазы и учитывает соотношение размеров частиц и молекул дисперсионной среды.

Расчеты, выполненные с использованием модели (11), описанной в работе В.Я. Рудяка [6], показали, что эта модель действительно позволяет рассчитать вязкость саже-масляной суспензии при любых значениях температуры, концентрации частиц дисперсной фазы и соотношении размеров частиц дисперсной фазы и молекул дисперсионной среды (масла).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для подтверждения применимости модели (11), выбранной после анализа имеющихся в научно-технической литературе и рассмотренных в предыдущем разделе моделей, был проведен ряд экспериментов с приготовлением модельных смесей ММ марки М-14Д<sub>2</sub>СЕ с различным содержанием сажи N220р пылящей (негранулированной) с последующим определением динамической вязкости. Для приготовления модельных образцов были выбраны массовые концентрации сажи, равные 1, 2, 3, 4, 5 и 7 мас. %. Шаг в 1% выбран для того, чтобы можно было четко увидеть изменение вязкости с ростом концентрации сажи. Значение 5 мас. % загрязнений в работавшем масле обычно являются браковочной нормой, при достижении которой масло по регламенту производителей техники необходимо заменить. Содержание сажи 7 мас. % было выбрано для подтверждения того, что превышение содержания сажи свыше установленной нормы (5 мас. %) негативно влияет на реологические характеристики масла.

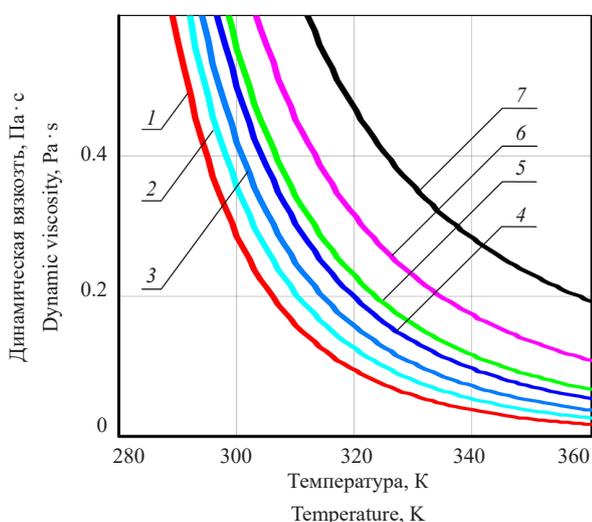
На основе экспериментальных данных были получены аппроксимирующие зависимости изменения динамической вязкости масла М-14Д<sub>2</sub>СЕ с сажей N220 пылящей при концентрациях 1, 2, 3, 4, 5 и 7 мас. % от абсолютной температуры, графики которых представлены на рис. 2. Аналитический вид аппроксимирующих зависимостей и значения коэффициентов *a*, *b* и *c* приведены в табл. 1.

Общим в характере ВТХ образцов масла М-14Д<sub>2</sub>СЕ с сажей является ожидаемая устойчивая тенденция ко все более заметному смещению вязкостно-температурных кривых вверх по отношению к ВТХ чистого масла по мере увеличения концентрации сажи. Максимальные значения динамической вязкости достигаются при наибольшем содержании сажи в образцах масла — в нашем случае при 7 мас. %.

Зависимость (11), пригодная для расчета динамической вязкости суспензий в широком диапазоне значений объемной концентрации дисперсной фазы и температуры, позволяет учесть, помимо этих параметров, только соотношение размеров частиц сажи и молекул дисперсионной среды (масла). Однако результаты выполненных расчетов показывают, что указанных параметров недостаточно для корректного прогнозирования характера изменения ВТХ масла, загрязненного сажей (рис. 3).

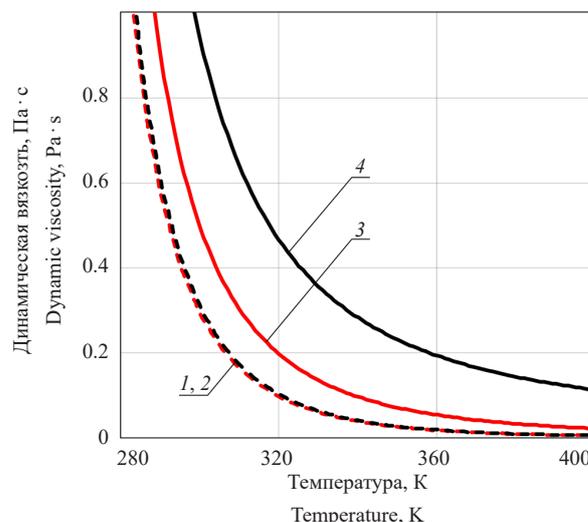
**Таблица 1.** Параметры аппроксимирующих зависимостей динамической вязкости масла М-14Д<sub>2</sub>СЕ и суспензий на его основе  
**Table 1.** Parameters of approximating dependencies of the dynamic viscosity of M-14D<sub>2</sub>SE oil and suspensions based on it

| Продукт<br>Product   | Коэффициенты зависимостей<br>Dependence coefficients |                   |         | Коэффициент корреляции<br>Correlation coefficient<br>$\text{corr}((T^{-4} + T^{-2}), \ln \ln(\mu + 1))$ |
|--|--|-------------------|---------|---|
|  | $a$  | $b$               | $c$     |   |
| М-14Д <sub>2</sub> СЕ<br>M-14D <sub>2</sub> SE                                 | $-7.31 \cdot 10^9$                                   | $8.60 \cdot 10^5$ | $-9.84$ | 0.999   |
| М-14Д <sub>2</sub> СЕ + 1 мас. % N220р<br>M-14D <sub>2</sub> SE + 1 wt % N220p | $-3.98 \cdot 10^9$                                   | $7.38 \cdot 10^5$ | $-8.75$ | 0.999   |
| М-14Д <sub>2</sub> СЕ + 2 мас. % N220р<br>M-14D <sub>2</sub> SE + 2 wt % N220p | $-3.62 \cdot 10^8$                                   | $6.08 \cdot 10^5$ | $-7.62$ | 0.999   |
| М-14Д <sub>2</sub> СЕ + 3 мас. % N220р<br>M-14D <sub>2</sub> SE + 3 wt % N220p | $2.01 \cdot 10^9$                                    | $5.26 \cdot 10^5$ | $-6.91$ | 0.999   |
| М-14Д <sub>2</sub> СЕ + 4 мас. % N220р<br>M-14D <sub>2</sub> SE + 4 wt % N220p | $5.93 \cdot 10^9$                                    | $3.71 \cdot 10^5$ | $-5.49$ | 0.999   |
| М-14Д <sub>2</sub> СЕ + 5 мас. % N220р<br>M-14D <sub>2</sub> SE + 5 wt % N220p | $9.57 \cdot 10^9$                                    | $2.10 \cdot 10^5$ | $-3.92$ | 0.998   |
| М-14Д <sub>2</sub> СЕ + 7 мас. % N220р<br>M-14D <sub>2</sub> SE + 7 wt % N220p | $-7.31 \cdot 10^9$                                   | $8.60 \cdot 10^5$ | $-9.84$ | 0.999   |



**Рис. 2.** Аппроксимирующие зависимости динамической вязкости масла М-14Д<sub>2</sub>СЕ (1) от температуры при различных значениях концентрации сажи N220 пылящей: (2) масло М-14Д<sub>2</sub>СЕ + 1% сажи; (3) масло М-14Д<sub>2</sub>СЕ + 2% сажи; (4) масло М-14Д<sub>2</sub>СЕ + 3% сажи; (5) масло М-14Д<sub>2</sub>СЕ + 4% сажи; (6) масло М-14Д<sub>2</sub>СЕ + 5% сажи; (7) масло М-14Д<sub>2</sub>СЕ + 7% сажи

**Fig. 2.** Approximating dependencies of the dynamic viscosity of M-14D<sub>2</sub>SE (1) oil on temperature at different concentrations of N220 dusty soot: (2) M-14D<sub>2</sub>SE oil + 1% soot; (3) M-14D<sub>2</sub>SE oil + 2% soot; (4) M-14D<sub>2</sub>SE oil + 3% soot; (5) M-14D<sub>2</sub>SE oil + 4% soot; (6) M-14D<sub>2</sub>SE oil + 5% soot; (7) M-14D<sub>2</sub>SE oil + 7% soot



**Рис. 3.** Результаты расчета динамической вязкости 3- и 7-процентной суспензий сажи N220р в ММ марки М-14Д<sub>2</sub>СЕ по формуле (11) в сравнении с аппроксимацией экспериментальных данных: (1) результаты расчета по формуле (11) с 3% сажи; (2) результаты расчета по формуле (11) с 7% сажи; (3) масло М-14Д<sub>2</sub>СЕ + 3% сажи; (4) масло М-14Д<sub>2</sub>СЕ + 7% сажи

**Fig. 3.** Results of calculating the dynamic viscosity of 3- and 7-percent suspensions of N220p soot in M-14D<sub>2</sub>SE engine oil according to Eq. (11) in comparison with the approximation of experimental data: (1) calculation results using Eq. (11) with 3% soot; (2) calculation results using Eq. (11) with 7% soot; (3) M-14D<sub>2</sub>SE oil + 3% soot; (4) M-14D<sub>2</sub>SE oil + 7% soot

Очевидно, это связано с тем, что зависимость вида (11) не учитывает, во-первых, что сажа присутствует в масле в основном в виде первичных агрегатов (агрегаты образуются в газовой фазе, а потом уже захватываются маслом) и, во-вторых, что агрегаты сажи содержат абсорбированное масло. В связи с последним обстоятельством при расчетном определении вязкости суспензий сажи в ММ необходимо рассматривать, главным образом, достаточно крупные частицы с размерами, соответствующими размерам агрегатов сажи, а при определении объемной концентрации дисперсной фазы необходимо учитывать, что часть дисперсионной среды, сопоставимая по объему с объемом сажи, переходит в состав дисперсной фазы.

Среднее значение эффективного диаметра частиц рассматриваемой в настоящей работе модельной сажи (негранулированного технического углерода марки N220), обозначаемой N220p, составляет 32 нм, а их первичных агрегатов 103 нм [15].

Если не учитывать абсорбцию масла агрегатами сажи, то зависимость динамической вязкости суспензий сажи в масле, полученная на основе формулы (11), имеет вид:

$$\begin{aligned} \mu_{s9}(g, T) &= \mu_0(T) \times \\ &\times \left\{ \left[ 1 + 2.5 f_{ns} c_{DP}(g, T) + 6.2 f_{ns}^2 c_{DP}(g, T)^2 \right] + \right. \\ &+ \left. \left[ 5.25 f_{ns}^2 c_{DP}(g, T)^2 + 40.94 f_{ns}^4 c_{DP}(g, T)^4 \right] \times \right. \\ &\times \left. \exp\left(-0.208 \frac{D}{d}\right) \right\}, \end{aligned} \quad (14)$$

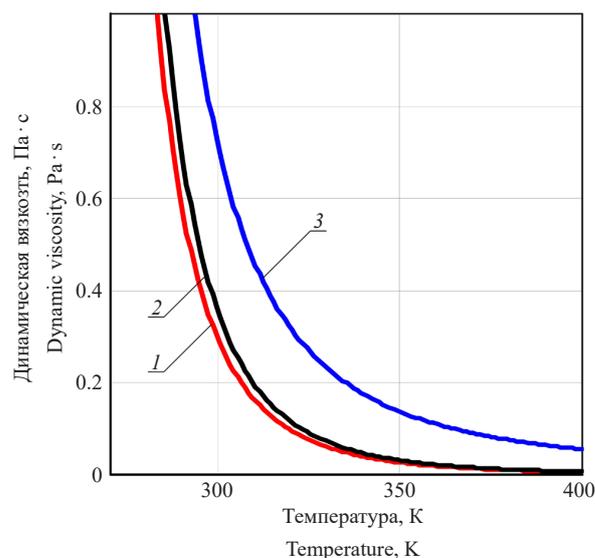
где  $g$  — массовая концентрация сажи в суспензии в долях единицы;  $T$  — абсолютная температура, К;  $\mu_0(T)$  — динамическая вязкость чистого масла, Па·с (общий вид зависимости  $\mu(T)$  и значения коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $c$  представлены на рис. 1 и 2 и в табл. 1 соответственно);  $f_{ns}$  — коэффициент несферичности первичных агрегатов сажевых частиц, учитывающий соотношение большой и малых осей области пространства, занятой средним агрегатом;  $D$  — среднее значение эффективного диаметра агрегатов, нм (для сажи N220p в соответствии с данными [15, 16, 3]  $D = 103$  нм);  $d$  — характерное значение линейных размеров молекул дисперсионной среды (dispersion medium, DM), принимаемое равным 1.5 нм;  $c_{DP}(g, T)$  — объемная концентрация сажи в суспензии, рассчитываемая по формуле:

$$c_{DP}(g, T) = \frac{g \cdot \rho_{DM}(T)}{g \cdot \rho_{DM}(T) + (1 - g) \rho_{DP}}, \quad (15)$$

в которой  $\rho_{DP}$  — плотность материала дисперсной фазы (dispersed phase, DP) (сажи), принимаемая равной 1850 кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_{DM}(T)$  — зависимость плотности дисперсионной среды от температуры:

$$\rho_{DM}(T) = 1019 - 0.661 \cdot T. \quad (16)$$

Расчеты, выполненные по формуле (14) и представленные на рис. 4, свидетельствуют о неудовлетворительном соответствии их результатов экспериментальным данным, полученным с помощью ротационного вискозиметра.



**Рис. 4.** Результаты расчета динамической вязкости 5-процентной суспензии сажи N220p в ММ марки М-14Д<sub>2</sub>СЕ по формуле (14) в сравнении с аппроксимацией экспериментальных данных: (1) масло М-14Д<sub>2</sub>СЕ; (2) результаты расчета по формуле (14); (3) масло М-14Д<sub>2</sub>СЕ + 5% сажи

**Fig. 4.** Results of the calculation of the dynamic viscosity of a 5-percent suspension of N220p soot in M-14D<sub>2</sub>SE engine oil according to Eq. (14) in comparison with the approximation of experimental data: (1) M-14D<sub>2</sub>SE oil; (2) calculated value according to Eq. (14); (3) M-14D<sub>2</sub>SE oil + 5% soot

Одной из причин такого результата, очевидно, является то, что формула (14) не учитывает структурность сажи, которая обычно характеризуется таким показателем как абсорбция дибутилфталата (dibutyl phthalate)  $k_{ДВР}$ , см<sup>3</sup>/100 г сажи. Значение этого показателя практически равно количеству (объему) масла, поглощаемому первичными агрегатами сажи и таким образом выведенному из состава дисперсионной среды, что приводит к увеличению объемной концентрации дисперсной фазы в суспензии тем большему, чем выше значение  $k_{ДВР}$ .

<sup>3</sup> Раздьяконова Г. И. *Дисперсный углерод*. Учебное электронное издание локального распространения. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2013. 231 с. [Razdiakonova G.I. *Dispersed carbon*. An educational electronic publication of local distribution. Омск: ОмSTU, 2013. 231 p.]

В этом случае объемная концентрация дисперсной фазы равна

$$c_{DP}(g, T, K_{DBP}) = \frac{g \cdot [1 + \rho_{DP} K_{DBP}] \rho_{DM}(T)}{g \cdot \rho_{DM}(T) + (1 - g) \cdot \rho_{DP}}, \quad (17)$$

где  $K_{DBP} = k_{DBP} \cdot 10^{-5}$ , м<sup>3</sup>/кг.

С учетом (17) формула (14) приобретает иной вид:

$$\begin{aligned} \mu_{s10}(g, T, K_{DBP}) = & \mu_0(T) \times \\ & \times \left\{ \left[ 1 + 2.5 f_{ns} c_{DP}(g, T, K_{DBP}) + \right. \right. \\ & + 6.2 f_{ns}^2 c_{DP}(g, T, K_{DBP})^2 \left. \right] + \\ & + \left[ 5.25 f_{ns}^2 c_{DP}(g, T, K_{DBP})^2 + \right. \\ & \left. + 40.94 f_{ns}^4 c_{DP}(g, T, K_{DBP})^4 \right] \exp\left(-0.208 \frac{D}{d}\right) \left. \right\}. \end{aligned} \quad (18)$$

Следует отметить, что при массовой концентрации сажи в суспензии  $g = 0.05$  объемная концентрация, рассчитанная по формуле (15) при температуре 293 К, составляет 0.023, а по формуле (17) в случае масла М-14Д<sub>2</sub>СЕ ( $K_{DBP} = 115$  см<sup>3</sup>/100 г) она равна 0.072, что обуславливает большую, чем по формуле (14), близость получаемых значений вязкости к измеренным экспериментально (рис. 5).

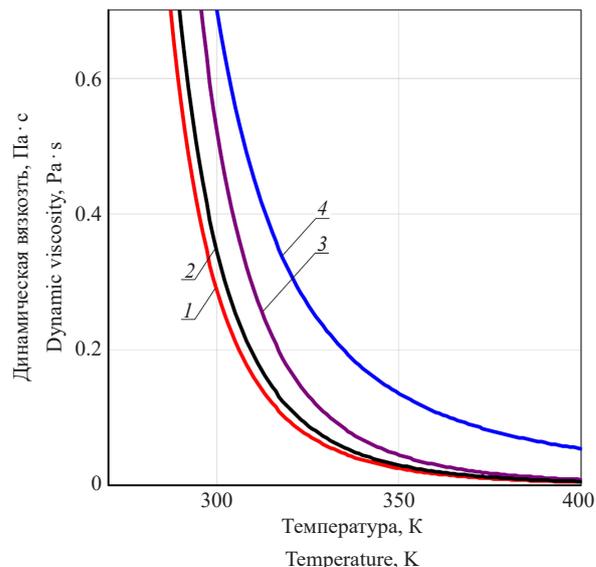
Однако все равно расчетные значения динамической вязкости масла, полученные по формуле (18), далеки от экспериментальных. Аналогичные расхождения были получены и для других значений массовой концентрации сажи в суспензии (от 0.01 до 0.07).

Ввиду указанного была предпринята попытка учесть влияние на вязкость суспензий формы первичных агрегатов сажи, которая в случае N220p, согласно данным электронной микроскопии, приведенным в [15, 17], далека от сфероидальной и эллипсоидальной и является разветвленной со средним числом частиц сажи в агрегатах, равным 33.

Исходя из того, что первичные агрегаты сажи N220p по размерам можно отнести к категории броуновских частиц, которые из-за разветвленной формы оказывают более высокое сопротивление сдвиговому движению дисперсионной среды, чем частицы сферической формы, формула (18) была преобразована путем введения в нее дополнительного комплексного параметра  $K(T)$ :

$$\begin{aligned} K(T, K_{DBP}) = & \left( \frac{K_{DBP}}{30} \right) \cdot \left( \frac{T}{T_{cr}} \right)^{0.6} \times \\ & \times \left\{ \exp\left[ -\left( \frac{273}{T} \right)^3 \right] \right\}^{0.8}, \end{aligned} \quad (19)$$

где  $T_{cr}$  — температура застывания масла (для М-14Д<sub>2</sub>СЕ  $T_{cr} = 261$  К).



**Рис. 5.** Результаты расчета динамической вязкости 5-процентной суспензии сажи N220p в ММ марки М-14Д<sub>2</sub>СЕ по формулам (14) и (18) в сравнении с аппроксимацией экспериментальных данных: (1) масло М-14Д<sub>2</sub>СЕ; (2) результаты расчета по формуле (14); (3) результаты расчета по формуле (18); (4) масло М-14Д<sub>2</sub>СЕ + 5% сажи

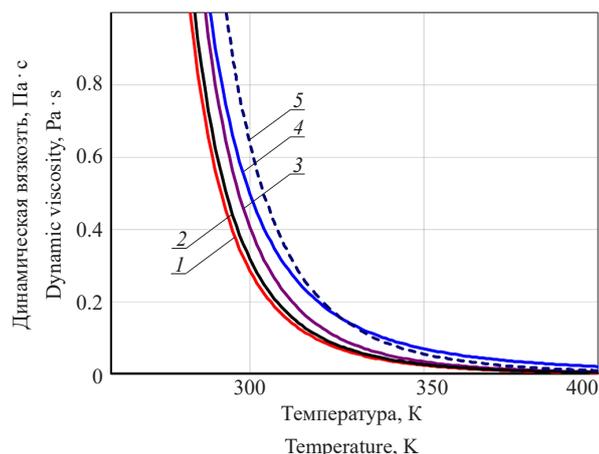
**Fig. 5.** Results of calculating the dynamic viscosity of a 5-percent suspension of N220p soot in M-14D<sub>2</sub>SE engine oil according to Eqs. (14) and (18) in comparison with the approximation of experimental data: (1) M-14D<sub>2</sub>SE oil; (2) calculated value according to Eq. (14); (3) calculated value according to Eq. (18); (4) M-14D<sub>2</sub>SE oil + 5% soot

Формула расчета динамической вязкости при этом имеет вид:

$$\begin{aligned} \mu_{s11}(g, T, K_{DBP}) = & \mu_0(T) \times \\ & \times \left\{ \left[ \left( K(T, K_{DBP}) \right)^2 \cdot \left( c_{DP}(g, T, K_{DBP}) \right)^{0.3} + \right. \right. \\ & + 2.5 f_{ns} c_{DP}(g, T, K_{DBP}) + \\ & + 6.2 f_{ns}^2 c_{DP}(g, T, K_{DBP})^2 \left. \right] + \\ & + \left[ 5.25 f_{ns}^2 c_{DP}(g, T, K_{DBP})^2 + \right. \\ & \left. + 40.94 f_{ns}^4 c_{DP}(g, T, K_{DBP})^4 \right] \exp\left(-0.208 \frac{D}{d}\right) \left. \right\}. \end{aligned} \quad (20)$$

Результаты расчета динамической вязкости масел по формуле (20), представлены на рис. 6.

Взаимное расположение ВТХ суспензий сажи, полученных расчетом по формуле (20), и аппроксимирующих зависимостей, полученных в результате обработки экспериментальных данных методами регрессионного анализа, свидетельствует



**Рис. 6.** Результаты расчета динамической вязкости 5-процентной суспензии сажи N220p в ММ марки М-14D<sub>2</sub>СЕ по формулам (14), (18) и (20) в сравнении с аппроксимацией экспериментальных данных: (1) масло М-14D<sub>2</sub>СЕ; (2) результаты расчета по формуле (14); (3) результаты расчета по формуле (18); (4) масло М-14D<sub>2</sub>СЕ + 5% сажи; (5) результаты расчета по формуле (20)

**Fig. 6.** Results of calculating the dynamic viscosity of a 5-percent suspension of N220p soot in M-14D<sub>2</sub>SE engine oil according to Eqs. (14), (18), and (20) in comparison with the approximation of experimental data: (1) M-14D<sub>2</sub>SE oil; (2) calculated value according to Eq. (14); (3) calculated value according to Eq. (18); (4) M-14D<sub>2</sub>SE oil + 5% soot; (5) calculated value according to Eq. (20)

о достаточно высокой достоверности прогнозирования вязкости масел, загрязненных сажей, с помощью формулы (20).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты свидетельствуют, что для адекватного описания ВТХ ММ, содержащих сажу, необходимо учитывать характеристики структуры первичных агрегатов сажевых частиц. Разработанная математическая модель ВТХ масел в виде зависимости их динамической вязкости от температуры, массовой

концентрации сажи, плотности материала частиц, степени несферичности агрегатов, соотношения размеров частиц дисперсной фазы (агрегатов или одиночных частиц неагрегированной сажи) и молекул масла, а также структурности сажи, характеризуемой таким стандартным показателем как адсорбция дибутилфталата, позволяет с достаточно высокой достоверностью прогнозировать ВТХ масел, загрязненных сажей, образующейся в процессе эксплуатации дизелей.

## Вклад авторов

**А.В. Лесин** — планирование и проведение экспериментальных исследований, обработка результатов испытаний, подготовка полученных данных к публикации.

**А.В. Исаев** — постановка задач, планирование экспериментальных исследований, теоретические исследования влияния характеристик дисперсной фазы на вязкость суспензий, подготовка полученных данных к публикации.

**Б.П. Тонконогов** — постановка задач, обработка полученных данных, подготовка полученных данных к публикации.

**С.В. Дунаев** — постановка задач, планирование экспериментальных исследований, обработка полученных данных, подготовка полученных данных к публикации.

**А.Б. Куликов** — постановка задач, планирование экспериментальных исследований, обработка полученных данных, подготовка полученных данных к публикации.

## Authors' contributions

**A.V. Lesin** — planning and conducting experimental studies, processing test results, preparing the data obtained for publication.

**A.V. Isaev** — setting objectives, planning the experimental studies, theoretical studies of dispersed phase characteristics effect on the viscosity of suspensions, preparing the data obtained for publication.

**B.P. Tonkonogov** — setting objectives, processing the data obtained, preparing of the data obtained for publication.

**S.V. Dunaev** — setting objectives, planning the experimental studies, processing the data obtained, preparing the data obtained for publication.

**A.B. Kulikov** — setting objectives, planning the experimental studies, processing the data obtained, preparing the data obtained for publication.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare no conflicts of interest.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анисимов И.Г. и др. *Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение*: справочник; под ред. В.М. Школьникова. М.: Издательский центр «Техинформ»; 1999. 596 с. ISBN 5-89551-006-X
2. Матвеев В.Н., Кирсанов Е.А. Вязкость и структура дисперсных систем. *Вестник Московского университета. Сер. 2. Химия*. 2011;52(4):243–276.
3. Бретшнайдер С. *Свойства газов и жидкостей. Инженерные методы расчета*: пер. с польск. М., Л.: Химия; 1966. 535 с.
4. Келбалиев Г.И., Расулов Р.С., Тагиев Д.Б. *Механика и реология нефтяных дисперсных систем*. М.: Маска; 2017. 462 с.

## REFERENCES

1. Anisimov I.G., et al. *Topliva, smazochnye materialy, tekhnicheskie zhidkosti. Assortiment i primeneniye* (Fuels, Lubricants, Technical Fluids. Assortment and Application). Shkolnikov V.M. (Ed.). Moscow: Tekhinform; 1999. 596 p. (in Russ.). ISBN 5-89551-006-X
2. Matveenko V.N., Kirsanov E.A. The viscosity and structure of dispersed systems. *Moscow Univ. Chem. Bull.* 2011;66(4): 199–228. <https://doi.org/10.3103/S0027131411040079> [Original Russian Text: Matveenko V.N., Kirsanov E.A. The viscosity and structure of dispersed systems. *Vestnik Moskovskogo Universiteta. Khimiya*. 2011;52(4):243–246 (in Russ.).]

5. Пилов П.И. *Гравитационная сепарация полезных ископаемых*. Днепропетровск: Национальный горный университет; 2003. 123 с.
6. Рудяк В.Я. Современное состояние исследований вязкости наножидкостей. *Вестник Новосибирского государственного университета. Серия: Физика*. 2015;10(1):5–22.
7. Batchelor G.K. Brownian diffusion of particles with hydrodynamic interaction. *J. Fluid Mechanics*. 1976;74(1): 1–29. <https://doi.org/10.1017/S0022112076001663>
8. Школьников Е.И., Григоренко А.В., Липатова И.А., Кумар В., Власкин М.С. Влияние примеси метана при разложении ацетилен на размер и морфологию частиц образующейся сажи. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*. 2023;2(107):110–125. <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2023-2-110-125>
9. Лиханов В.А., Лопатин О.П., Козлов А.Н. Моделирование сажеобразования в цилиндре дизеля. *Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки*. 2019;25(1):47–59. <https://doi.org/10.18721/JEST.25105>
10. Наumenко О.Ф., Юр Г.С. Результаты численного исследования процесса обдува взвешенных частиц дизельной сажи возмущенной газовой средой. *Ползуновский вестник*. 2006;4:128–130.
11. Руднев Б.И., Повалихина О.В. Оптические параметры частиц сажи и характеристики радиационного теплообмена в камере сгорания дизеля. *Вестник Тихоокеанского государственного университета (Вестник ТОГУ)*. 2014;2(33):133–140.
12. Руднев Б.И., Повалихина О.В. Наноструктуры частиц дизельной сажи. *Научные труды Дальрыбвтуза*. 2015;36: 86–92.
13. Шурупов С.В. Закономерности образования дисперсного углерода при изотермическом пиролизе углеводородного сырья. *Газохимия*. 2009;9:64–72.
14. Юрлов А.С. Физические свойства, состав и структура частиц сажи, образующихся в цилиндре дизельного двигателя. *Вестник Вятского ГАТУ*. 2023;4(18):253–261.
15. Гюльмисарян Т.Г., Капустин В.М., Левенберг И.П. *Технический углерод: морфология, свойства, производство*. М.: Изд-во «Каучук и резина»; 2017. 586 с.
16. Раздьяконова Г.И., Лихолобов В.А., Кохановская О.А. *Технологии модификации технического углерода*: монография. Омск: Изд-во ОмГТУ; 2017. 160 с. ISBN 978-5-8149-2437-7
17. Стебелева О.П., Кашкина Л.В., Вшивкова О.А. Структура и морфология сажевых частиц, образующихся при испарении водных суспензий. *Российские нанотехнологии*. 2022;17(4):465–471. <https://doi.org/10.56304/S1992722322040252>
3. Bretshneider S. *Svoistva gazov i zhidkosti. Inzhenernye metody rascheta (Properties of Gases and Liquids. Engineering Calculation Methods)*. Transl. from Polish. Moscow, Leningrad: Khimiya; 1966. 535 p. (in Russ.). [Bretshneider S. *Wlasności Gazów i Cieczy*. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne; 1962. 739 p.]
4. Kelbaliev G.I., Rasulov R.S., Tagiev D.B. *Mekhanika i reologiya neftyanykh dispersnykh system (Mechanics and Rheology of Petroleum Dispersed Systems)*. Moscow: Maska; 2017. 462 p. (in Russ.).
5. Pilov P.I. *Gravitatsionnaya separatsiya poleznykh iskopaemykh (Gravity Separation of Minerals)*. Dnepropetrovsk; 2003. 123 p. (in Russ.).
6. Rudyak V.Ya. Modern status of researches on nanofluids viscosity. *Vestnik Novosibirskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Fizika = Vestnik NSU. Series: Physics*. 2015;10(1):5–22 (in Russ.).
7. Batchelor G.K. Brownian diffusion of particles with hydrodynamic interaction. *J. Fluid Mechanics*. 1976;74(1): 1–29. <https://doi.org/10.1017/S0022112076001663>
8. Shkolnikov E.I., Grigorenko A.V., Lipatova I.A., Kumar V., Vlaskin M.S. Methane Impurity Effect in the Acetylene Decomposition on Size and Morphology of the Appearing Soot Particles. *Vestnik MGTU im. N.E. Bauman. Ser. Estestvennye nauki = Herald of the Bauman Moscow State Technical University. Series Natural Sciences*. 2023;2(107): 110–125 (in Russ.). <http://doi.org/10.18698/1812-3368-2023-2-110-125>
9. Likhonov V.A., Lopatin O.P., Kozlov A.N. Modeling soot formation in cylinder of diesel engine. *Nauchno-tehnicheskije vedomosti SPbPU. Estestvennye i inzhenernye nauki = St. Petersburg Polytechnic University Journal of Engineering Science and Technology*. 2019;25(1):47–59 (in Russ.). <https://doi.org/10.18721/JEST.25105>
10. Naumenko O.F., Yur G.S., Results of a numerical study of the process of blowing suspended particles of diesel soot in a disturbed gas environment. *Polzunovskiy Vestnik*. 2006;4: 128–130 (in Russ.).
11. Rudnev B.I., Povalikhina O.V. Optical Parameters of Soot Particles and Parameters of Radiative Heat Exchange in Diesel Engine Combustion Chamber. *Vestnik TOGU = Bulletin of PNU*. 2014;2(33):133–140 (in Russ.).
12. Rudnev B.I., Povalikhina O.V. Diesel soot of nanostructure particles. *Nauchnye trudy Dal'rybvtuza = Scientific Journal of DALRYBVTUZ*. 2015;36:86–92 (in Russ.).
13. Shurupov S.V. Regularities of formation of dispersed carbon during isothermal pyrolysis of hydrocarbon raw materials. *Gazokhimiya*. 2009;9:64–72 (in Russ.).
14. Yurlov A.S. Physical properties, composition and structure of soot particles formed in the diesel engine cylinder. *Vestnik Vyatskogo GATU = Bulletin of Vyatka State Agrarian University*. 2023;4(18):253–261 (in Russ.).
15. Gyulmisaryan T.G., Kapustin V.M., Levenberg I.P. *Tekhnicheskii ugirod: morfologiya, svoistva, proizvodstvo (Carbon Black: Morphology, Properties, Production)*. Moscow: Kauchuk i rezina; 2017. 586 p. (in Russ.).
16. Razdiakonova G.I., Likhobobov V.A., Kohanovskaya O.A. *Tekhnologii modifikatsii tekhnicheskogo ugiroda (Carbon Black Modification Technologies)*: monograph. Омск: ОмSTU; 2017. 160 p. (in Russ.). ISBN 978-5-8149-2437-7
17. Stebeleva O.P., Kashkina L.V., Vshivkova O.A. Structure and morphology of carbon-black particles formed during the evaporation of aqueous suspensions. *Nanotechnol. Russia*. 2022;17(4):489–494. <https://doi.org/10.1134/s2635167622040255>

[Original Russian Text: Stebeleva O.P., Kashkina L.V., Vshivkova O.A. Structure and morphology of carbon-black particles formed during the evaporation of aqueous suspensions. *Rossiiskie nanotekhnologii*. 2022;17(4):465–471 (in Russ.). <https://doi.org/10.56304/S1992722322040252> ]

## Об авторах

**Лесин Анатолий Викторович**, научный сотрудник, ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Российская академия наук (ИНХС РАН) (119991, Россия, Москва, Ленинский пр., д. 29). E-mail: [lesinav@ips.ac.ru](mailto:lesinav@ips.ac.ru). SPIN-код РИНЦ 7729-5478, <https://orcid.org/0000-0002-1686-8125>

**Исаев Александр Васильевич**, д.т.н., ведущий научный сотрудник, ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Российская академия наук (ИНХС РАН) (119991, Россия, Москва, Ленинский пр., д. 29). E-mail: [a\\_isaev@ips.ac.ru](mailto:a_isaev@ips.ac.ru). SPIN-код РИНЦ 7271-4416, <https://orcid.org/0009-0004-7139-7524>

**Тонконогов Борис Петрович**, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химии и технологии смазочных материалов и химмотологии, ФГАОУ ВО «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) им. И.М. Губкина» (119991, Россия, Москва, Ленинский пр., д. 65, корп. 1). E-mail: [bpt734@gmail.com](mailto:bpt734@gmail.com). Scopus Author ID 6506284001, ResearcherID B-7698-2018, <https://orcid.org/0000-0003-1141-0120>

**Дунаев Сергей Васильевич**, к.воен.н., ведущий научный сотрудник, ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Российская академия наук (ИНХС РАН) (119991, Россия, Москва, Ленинский пр., д. 29). E-mail: [dunaevsv@ips.ac.ru](mailto:dunaevsv@ips.ac.ru). SPIN-код РИНЦ 1969-5765, <https://orcid.org/0000-0001-6939-8713>

**Куликов Альберт Борисович**, к.х.н., заместитель директора, ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Российская академия наук (ИНХС РАН) (119991, Россия, Москва, Ленинский пр., д. 29). E-mail: [akulikov@ips.ac.ru](mailto:akulikov@ips.ac.ru). Scopus Author ID 7103153889, ResearcherID A-8738-2014, SPIN-код РИНЦ 3258-4823, <https://orcid.org/0000-0003-1756-282X>

## About the authors

**Anatoly V. Lesin**, Researcher, A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences (TIPS RAS) (29, Leninskii pr., Moscow, 119991, Russia). E-mail: [lesinav@ips.ac.ru](mailto:lesinav@ips.ac.ru). RSCI SPIN-code 7729-5478, <https://orcid.org/0000-0002-1686-8125>

**Alexander V. Isaev**, Dr. Sci. (Eng.), Leading Researcher, A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences (TIPS RAS) (29, Leninskii pr., Moscow, 119991, Russia). E-mail: [a\\_isaev@ips.ac.ru](mailto:a_isaev@ips.ac.ru). RSCI SPIN-code 7271-4416, <https://orcid.org/0009-0004-7139-7524>

**Boris P. Tonkonogov**, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Department of Chemistry and Technology of Lubricants and Chemmotology, Gubkin University (65/1, Leninskii pr., Moscow, 119991, Russia). E-mail: [bpt734@gmail.com](mailto:bpt734@gmail.com). Scopus Author ID 6506284001, ResearcherID B-7698-2018, <https://orcid.org/0000-0003-1141-0120>

**Sergey V. Dunaev**, Cand. Sci. (Mil.), Leading Researcher, A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences (TIPS RAS) (29, Leninskii pr., Moscow, 119991, Russia). E-mail: [dunaevsv@ips.ac.ru](mailto:dunaevsv@ips.ac.ru). RSCI SPIN-code 1969-5765, <https://orcid.org/0000-0001-6939-8713>

**Albert B. Kulikov**, Cand. Sci. (Chem.), Deputy Director, A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences (TIPS RAS) (29, Leninskii pr., Moscow, 119991, Russia). E-mail: [akulikov@ips.ac.ru](mailto:akulikov@ips.ac.ru). Scopus Author ID 7103153889, ResearcherID A-8738-2014, RSCI SPIN-code 3258-4823, <https://orcid.org/0000-0003-1756-282X>

УДК 661.723.097.3:546.733

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-6-497-507>

EDN BWUXJG



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

## Высокоэффективная каталитическая система для жидкофазного окисления 1-хлор-*n*-гексадекана кислородом воздуха

В.Н. Сапунов<sup>1</sup>, Ю.Л. Зотов<sup>2</sup>, Нгуен Тхань Тунг<sup>2</sup>, Ю.В. Попов<sup>2</sup>, Е.В. Шишкин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, 125047 Россия

<sup>2</sup> Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, 400005 Россия

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

### Аннотация

**Цели.** Разработка высокоэффективной каталитической системы для жидкофазного окисления длинноцепочечных монохлорированных алканов кислородом воздуха в смесь высококипящих хлорсодержащих карбоновых кислот, которые могут служить сырьем для получения многофункциональных добавок для поливинилхлорида.

**Методы.** Исследование жидкофазного окисления 1-хлор-*n*-гексадекана (1-ХГД) кислородом воздуха в присутствии двухкомпонентной каталитической системы, состоящей из  $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$  и *N*-гидроксифталимида (*N*-ГФИ). Расход воздуха при окислении 1-ХГД контролировали газовым счетчиком. Идентификацию, состав и содержание исходного 1-ХГД для контроля конверсии проводили с использованием хромато-масс-спектрометрического анализа на приборе Agilent GC 7820A/MSD 5975. Строение гидроксистеарата кобальта(III) подтверждено инфракрасной спектроскопией.

**Результаты.** Исследование двухкомпонентной каталитической системы  $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ –*N*-ГФИ в реакции окисления 1-ХГД кислородом воздуха показало, что оба компонента каталитической системы участвуют в процессе образования гидропероксидов, что значительно ускоряет их образование и способствует созданию высоких содержаний гидропероксидов в реакционной массе. Установлено, что  $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$  в составе двухкомпонентной каталитической системы ускоряет реакцию разложения гидропероксидов лучше, чем  $\text{St}_2\text{Co}$  в составе изученной нами ранее двухкомпонентной каталитической системы  $\text{St}_2\text{Co}$ –*N*-ГФИ. Полученные оксидаты могут служить сырьем для создания многофункциональных добавок для переработки поливинилхлорида.

**Выводы.** Установлено, что для жидкофазного окисления 1-ХГД кислородом воздуха двухкомпонентная каталитическая система  $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ –*N*-ГФИ является более эффективной, чем двухкомпонентная каталитическая система  $\text{St}_2\text{Co}$ –*N*-ГФИ. Найдено, что для жидкофазного окисления 1-ХГД кислородом воздуха оптимальное содержание двухкомпонентной каталитической системы  $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ –*N*-ГФИ в реакционной массе составляет 9 мол. % от загрузки сырья при мольном соотношении компонентов 1 : 6. Такая каталитическая система позволяет получать кислотное число в оксидате 42 мгКОН/г через 10 ч окисления.

### Ключевые слова

1-хлор-*n*-гексадекан, жидкофазное каталитическое окисление, двухкомпонентная каталитическая система, гидроксистеарат кобальта, *N*-гидроксифталимид, гидропероксид, конверсия, кислотное число, карбоновые кислоты

Поступила: 03.05.2024

Доработана: 05.08.2024

Принята в печать: 17.10.2024

### Для цитирования

Сапунов В.Н., Зотов Ю.Л., Нгуен Т.Т., Попов Ю.В., Шишкин Е.В. Высокоэффективная каталитическая система для жидкофазного окисления 1-хлор-*n*-гексадекана кислородом воздуха. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(6):497–507. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-6-497-507>

RESEARCH ARTICLE

# Highly efficient catalytic system for liquid-phase oxidation of 1-chloro-*n*-hexadecane with atmospheric oxygen

Valentin N. Sapunov<sup>1</sup>, Yuriy L. Zotov<sup>2</sup>, , Nguyen Thanh Tung<sup>2</sup>, Yuriy V. Popov<sup>2</sup>, Evgeniy V. Shishkin<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047 Russia

<sup>2</sup> Volgograd State Technical University, Volgograd, 400005 Russia

 Corresponding author, e-mail: ylzotov@mail.ru

## Abstract

**Objectives.** To develop a highly efficient catalytic system for the liquid-phase oxidation of long-chain mono-chlorinated alkanes by oxygen in air to a mixture of high-boiling chlorinated carboxylic acids, which can serve as raw materials for the production of multifunctional additives for polyvinyl chloride.

**Methods.** The liquid-phase oxidation of 1-chloro-*n*-hexadecane by oxygen in air in the presence of a two-component catalytic system of St<sub>2</sub>Co(OH) and *N*-hydroxyphthalimide (*N*-HPI) was investigated. The air flow rate during the oxidation of 1-chloro-*n*-hexadecane was controlled by a gas meter. Identification, composition, and content of the starting 1-chloro-*n*-hexadecane for conversion control were conducted using chromatographic-mass spectrometric analysis on an Agilent GC 7820A/MSD 5975 instrument. The structure of cobalt(III) hydroxystearate was confirmed by infrared spectroscopy.

**Results.** Investigation of a two-component catalytic system St<sub>2</sub>Co(OH)-*N*-HPI in the oxidation reaction of 1-chloro-*n*-hexadecane by oxygen in air revealed that both components of the system participate in the formation of hydroperoxides. This accelerates their formation and contributes to high hydroperoxide content in the reaction mass. It was observed that St<sub>2</sub>Co(OH) in the two-component catalytic system accelerates the decomposition of hydroperoxides better than St<sub>2</sub>Co in another two-component catalytic system previously studied, making it promising for application in the process. The oxides thus obtained can serve as raw materials for the production of multifunctional additives for polyvinyl chloride which could lead to improvements in the quality and properties of this material.

**Conclusions.** The investigation into the liquid-phase oxidation of 1-chloro-*n*-hexadecane by oxygen in air using the two-component catalytic system St<sub>2</sub>Co(OH)-*N*-HPI has shown it to be more efficient compared to the two-component catalytic system St<sub>2</sub>Co-*N*-HPI. The optimal concentration of the two-component catalytic system St<sub>2</sub>Co(OH)-*N*-HPI in the reaction system for the liquid-phase oxidation of 1-chloro-*n*-hexadecane by oxygen in air has been determined to be 9 mol % of the raw material loading, with a molar ratio of components of 1 : 6. Such a catalytic system enables an acid number in the oxide of 42 mg KOH/g to be attained after 10 h of oxidation.

## Keywords

1-chloro-*n*-hexadecane, liquid-phase catalytic oxidation, two-component catalytic system, cobalt hydroxystearate, *N*-hydroxyphthalimide, hydroperoxide, conversion, acid number, carboxylic acids

**Submitted:** 03.05.2024

**Revised:** 05.08.2024

**Accepted:** 17.10.2024

## For citation

Sapunov V.N., Zotov Yu.L., Nguyen Th.T., Popov Yu.V., Shishkin E.V. Highly efficient catalytic system for liquid-phase oxidation of 1-chloro-*n*-hexadecane with atmospheric oxygen. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(6):497–507. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-6-497-507>

## ВВЕДЕНИЕ

Ранее нами было показано, что при жидкофазном каталитическом низкотемпературном окислении хлорпарафинов и длинноцепочечных нормальных моногалогеналканов кислородом воздуха образуются оксидаты, содержащие в том числе карбоновые кислоты, которые могут быть использованы в качестве многофункциональных добавок для переработки поливинилхлорида (ПВХ) [1–3]. Такие

многофункциональные добавки, как правило, обладают низкой токсичностью [4], проявляют свойства пластификаторов, стабилизаторов, смазок и придают изделиям на основе ПВХ полезные свойства [5, 6]. Длинноцепочечные нормальные индивидуальные моногалогеналканы также интересны для изучения закономерностей процессов, протекающих при их каталитическом жидкофазном окислении, т.к. в этом случае значительно упрощается реакция и состав реакционной массы по сравнению

с окислением хлорпарафинов [3], которые являются смесями хлоралканов с разной степенью хлорирования.

Данные по окислению индивидуальных длинноцепочечных хлорированных углеводов в жидкой фазе кислородом воздуха в присутствии органических солей кобальта в литературе представлены недостаточно. Таким образом, поиск высокоэффективных каталитических систем для аэробного окисления длинноцепочечных хлорированных алканов является актуальным для теории и практики.

Ранее для жидкофазного окисления 1-хлор-*n*-гексадекана (1-ХГД) кислородом воздуха до карбоновых кислот нами были использованы катализатор стеарат кобальта(II) ( $St_2Co$ ,  $St = C_{17}H_{35}COO-$ ) [7] и каталитическая система, состоящая из  $St_2Co$  и *N*-гидроксифталимида (*N*-ГФИ) [8].

Целью данного исследования является разработка высокоэффективной каталитической системы для жидкофазного окисления длинноцепочечных монохлорированных алканов кислородом воздуха в смесь высококипящих хлорсодержащих карбоновых кислот, которые могут служить сырьем для получения многофункциональных добавок для ПВХ. Разрабатываемая каталитическая система должна проводить окисление с высокой конверсией, высокой скоростью и позволять получать продукты с высокими значениями кислотного числа. Для этой цели на примере окисления 1-ХГД нами была разработана новая каталитическая система  $St_2Co(OH)$  и *N*-ГФИ [9], позволяющая при окислении кислородом воздуха получать реакционную массу (оксидат), состоящую в основном из карбоновых кислот, эфиров и спиртов с максимальным содержанием высококипящих хлорсодержащих карбоновых кислот.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использовали 1-ХГД (*Alfa Aesar*, CAS 4860-03-1, США). В качестве катализаторов применялся *N*-ГФИ (*Acros Organics*, CAS 524-38-9, США), стеарат кобальта(II) (*Alfa Aesar*, CAS 1002-88-6, США) и гидроксистеарат кобальта(III), приготовленный по методике [10], которая позволяет получить гидроксистеарат кобальта(III) с выходом 87–88%.

Инфракрасный спектр гидроксистеарата кобальта(III):  $\nu = 3360-3320\text{ см}^{-1}$ , (с), валентные колебания OH-группы;  $2970\text{ см}^{-1}$ , (с), валентные колебания  $CH_3-$ ;  $2850-2815$  и  $2940-2915\text{ см}^{-1}$ , валентные колебания  $CH_2$ -групп;  $1480\text{ см}^{-1}$ , (с), деформационные колебания  $-CH_2-$ ;  $720\text{ см}^{-1}$ , (с), маятниковые

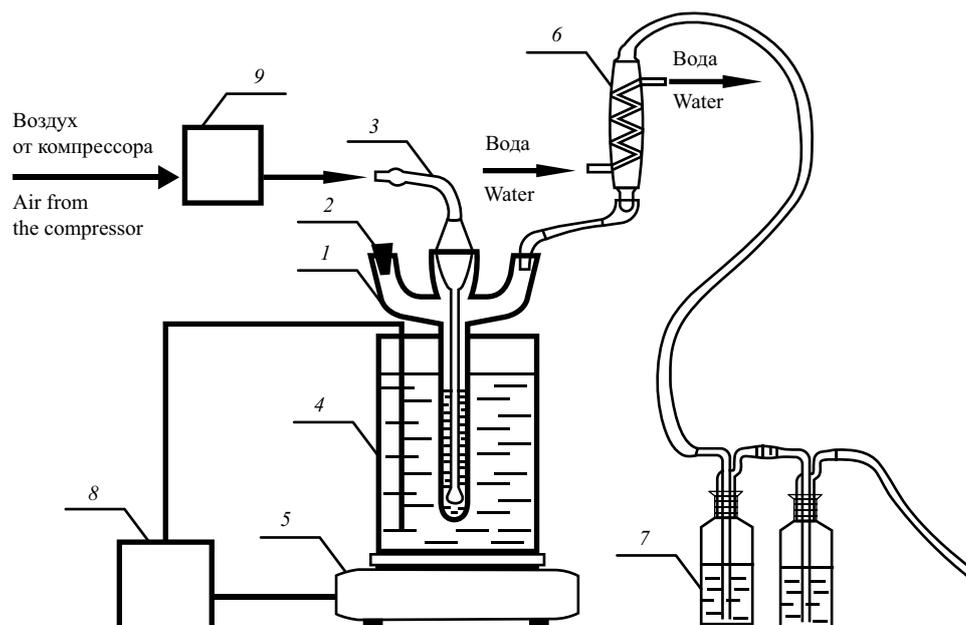
колебания  $-(CH_2)_n-$ ;  $1710\text{ см}^{-1}$ , (м), валентные колебания карбонильной группы  $\nu(C=O)$ ;  $1580\text{ см}^{-1}$ , (с), валентные колебания  $COO^-$  в солях карбоновых кислот;  $1410\text{ см}^{-1}$ , (с), деформационные колебания  $-CH_2-CO-$ ;  $580\text{ см}^{-1}$  (с), валентные колебания связей  $Co-O$ . В спектре полученной соли отсутствуют полосы поглощения в области  $1630-1600\text{ см}^{-1}$ , характерные для координационной или кристаллизационной  $H_2O$ .

Окисление 1-ХГД проводили в стеклянном реакторе колонного типа объемом 150 мл, с соотношением длины к диаметру 10 : 1, при удельном расходе воздуха 65 л/(мин · кг субстрата) и более [11]. Первоначальное заполнение объема реактора реакционной смесью составляло 46% (69.36 мл). Содержание каталитической системы варьировалось от 6 до 12 мол. % в исходном сырье при мольном соотношении компонентов в каталитической системе 1 : 6. Результаты исследований показали, что при повторном использовании каталитической системы  $St_2Co-N$ -ГФИ кислотное число снижается с 26.8 до 10 мгКОН/г, а конверсия с 21.2 до 8%, а при повторном использовании каталитической системы  $St_2Co(OH)-N$ -ГФИ кислотное число снижается с 41 до 15 мгКОН/г, а конверсия с 31 до 14% через 10 ч окисления. В связи с этим, во всех опытах использовалась свежая каталитическая система.

Расход воздуха от компрессора контролировали газовым счетчиком. Распределение воздуха в реакционной массе осуществляется барботером с перегородкой из пористого стекла (пористость 160 мкм). Перед подачей воздуха в реактор его подогревали до температуры реакции  $105^\circ\text{C}$ . Как нами показано ранее [11], в условиях эксперимента, начиная с расхода воздуха 65 л/(мин · кг субстрата) и более, работа колонного аппарата из барботажного режима переходит в пенный режим, который имеет наивысшую удельную поверхность контакта, что позволяют проводить процесс без диффузионного торможения в кинетической области.

Схема лабораторной установки приведена на рис. 1.

Реакторная установка позволяет собирать легкие продукты окисления, уносимые воздухом из реакционного объема. Отходящий воздух барботирует через дистиллированную воду для поглощения кислых продуктов реакции. Для избежания проскока и поддержания низкой концентрации поглощенных продуктов в абсорберах каждые 30 мин производили замену абсорбента на новую порцию. Для оксидата в реакторе и для водного раствора в абсорберах определяли кислотное число; погрешность при определении кислотного числа



**Рис. 1.** Установка для жидкофазного окисления 1-ХГД:

(1) реактор колонного типа, соотношение длины к диаметру 10 : 1; (2) штуцер для отбора проб; (3) барботер; (4) глицериновая баня (соотношение объемов баня/реактор = 100 : 1); (5) нагревательный элемент; (6) холодильник-конденсатор, (7) абсорберы, (8) электронный блок термостатирования реактора, (9) подогрев воздуха

**Fig. 1.** Setup for liquid-phase oxidation of hexadecane and 1-chlorohexadecane

(1) bubbling reactor, column type, length to diameter ratio 10 : 1; (2) fitting for sampling; (3) bubbler; (4) glycerol bath; (5) heating element; (6) refrigerator-condenser, (7) absorber, (8) electronic reactor temperature control unit, and (9) air heating

высших карбоновых кислот по ГОСТ 22386-77<sup>1</sup> составляет 1%.

Идентификацию, состав и содержание исходного 1-ХГД для контроля конверсии проводили с использованием хромато-масс-спектрометрического анализа на приборе Agilent GC 7820A/MSD 5975 (Agilent Technologies, США) с кварцевой капиллярной колонкой 5-MS длиной 30 м, диаметром 0.25 мм, газ-носитель гелий 1.0 мл/мин; инжектор с делителем потока 1 : 5; температура инжектора 250°C; при программировании температуры капиллярной колонки: начальная температура 80°C, конечная температура 280°C, время изотермы 10 мин; скорость подъема температуры 10°C/мин; общее время анализа 30 мин. Детектор — масс-спектрометр типа квадруполь с ионизацией электронным ударом с энергией электронов 70 эВ в режиме сканирования полного масс-спектра. Температура квадруполя 150°C, источника — 230°C.

Установлено, что в процессе окисления хлор не отщеплялся ни от исходного хлоралкана, ни от продуктов реакции, т.е. в оксидате присутствуют хлоркислоты [7]. Абсорбированные в ловушках

кислоты являлись только производными низкомолекулярных алканов.

Содержание гидропероксидов (мас. %) в реакционной массе при окислении определяли по методике [12], точность анализа составляет 5% относительной ошибки определения [13].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами в процессе изучения аэробного окисления 1-ХГД до карбоновых кислот была разработана двухкомпонентная каталитическая система, состоящая из стеарата кобальта (St<sub>2</sub>Co) и *N*-ГФИ [8]. Найдено оптимальное мольное соотношение компонентов, которое составляет 1 : 6. Наилучшие результаты по кислотному числу в оксидате (до 25 мг·КОН/г [8]) были получены при содержании этой каталитической системы 6 мол. % в исходном сырье, температуре 105°C, расходе воздуха 65 л/(мин·кг субстрата) за 5 ч окисления [8, 11].

Проведение процесса окисления 1-ХГД в тех же условиях, но с использованием новой

<sup>1</sup> ГОСТ 22386-77. Государственный стандарт Союза ССР. Кислоты и спирты жирные синтетические. Метод определения кислотного числа. М.: Государственный комитет стандартов совета министров СССР; 1978. 10 с. [GOST 22386-77. State Standard of the USSR. Synthetic fatty acids and alcohols. Method for determining acid number. Moscow: State Committee of Standards of the Council of Ministers of the USSR, 1978. 10 p.]

**Таблица 1.** Варианты двухкомпонентной каталитической системы  $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ –*N*-ГФИ для окисления 1-ХГД кислородом воздуха

**Table 1.** Variants of the two-component catalytic system  $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ –*N*-hydroxyphthalimide (*N*-HPI) for the oxidation of 1-chlorohexadecane with air

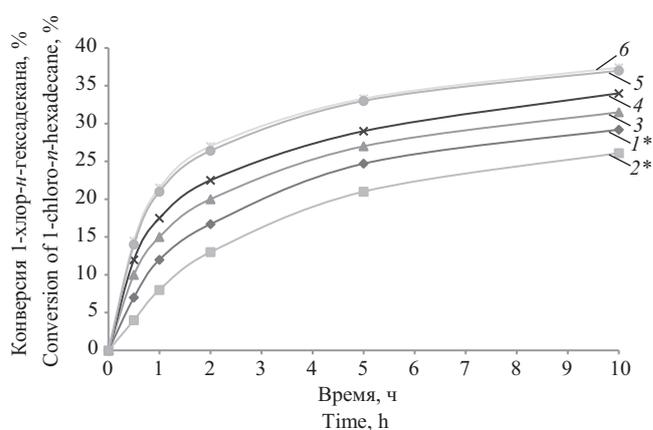
| Характеристика<br>Characteristics  | Опыты<br>Experiments |      |      |       |
|--|----------------------|------|------|-------|
|  | 1                    | 2    | 3    | 4     |
| 1-ХГД, г<br>1-CHD, g   | 60                   |      |      |       |
| Мольное соотношение $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ / <i>N</i> -ГФИ в каталитической системе<br>Molar ratio of $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ / <i>N</i> -HPI in the catalytic system   | 1 : 6                |      |      |       |
| Массовое содержание каталитической системы в сырье, мас. %<br>Mass content of the catalytic system in the feedstock, wt %  | 5.3                  | 6.7  | 7.9  | 10.6  |
| Мольное содержание каталитической системы в сырье, мол. %<br>Molar content of the catalytic system in the feedstock, mol %   | 6                    | 7.5  | 9    | 12    |
| Мольное содержание катализатора гидроксистеарата кобальта $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ , мол. %<br>в каталитической системе<br>Molar content of the cobalt hydroxystearate catalyst $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ , mol % in the catalytic system | 0.86                 | 1.07 | 1.29 | 1.71  |
| Мольное содержание катализатора <i>N</i> -ГФИ, мол. % в каталитической системе<br>Molar content of the <i>N</i> -HPI catalyst, mol % in the catalytic system   | 5.14                 | 6.43 | 7.71 | 10.29 |

каталитической системы, состоящей из гидроксистеарата кобальта  $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$  и *N*-ГФИ, взятых, как и ранее, в мольном соотношении 1 : 6, показало лучшие результаты. Данные по вариантам каталитической системы приведены в табл. 1, а результаты опытов на рис. 2. Для сравнения на этом рисунке приведены кинетические кривые окисления 1-ХГД в присутствии каталитической системы  $\text{St}_2\text{Co}$ –*N*-ГФИ, полученные в работе [8].

Изменение конверсии 1-ХГД от времени при его окислении кислородом воздуха при различном мольном содержании каталитических систем в сырье приведено на рис. 2.

Из сравнения кинетических кривых, представленных на рис. 2, видно значительное преимущество каталитической системы  $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ –*N*-ГФИ перед каталитической системой  $\text{St}_2\text{Co}$ –*N*-ГФИ. Увеличение содержания каталитической системы  $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ –*N*-ГФИ с 3 до 9 мол. % приводит к возрастанию скорости жидкофазного окисления 1-ХГД и повышению его конверсии за 10 ч проведения процесса с 29.2% до 37%. Повышение содержания новой каталитической системы свыше 9 мол. % от загрузки сырья не приводит к дальнейшему увеличению скорости окисления 1-ХГД.

Известно, что окисление углеводов кислородом воздуха в карбоновые кислоты является многостадийным процессом. Результатом первой стадии окисления является образование

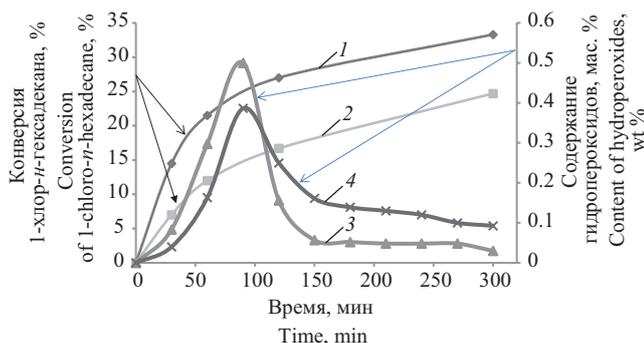


**Рис. 2.** Зависимость конверсии 1-ХГД от времени при его окислении кислородом воздуха в присутствии двухкомпонентных каталитических систем (кривые 1\* и 2\* для каталитической системы  $\text{St}_2\text{Co}$ –*N*-ГФИ и кривые 3–6 для каталитической системы  $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ –*N*-ГФИ с различным мольным содержанием их в сырье. (1\*) 6; (2\*) 9; (3) 6; (4) 7.5; (5) 9; (6) 12 мол. % от загрузки сырья

**Fig. 2.** Dependence of the conversion of 1-chlorohexadecane on time during its oxidation with atmospheric oxygen in the presence of two-component catalytic systems (curves 1\* and 2\* for the  $\text{St}_2\text{Co}$ –*N*-HPI catalytic system and curves 3–6 for the  $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ –*N*-HPI catalytic system) with their different molar content in raw materials. (1\*) 6; (2\*) 9; (3) 6; (4) 7.5; (5) 9; (6) 12 mol % of raw material loading

гидропероксидов [14]. Скорость их образования и расходования в промежуточные продукты (спирты, кетоны, альдегиды и т.д.) существенно зависит от применяемых каталитических систем.

На рис. 3 представлены зависимости конверсии 1-ХГД и содержания гидропероксидов в реакционной массе от времени при жидкофазном окислении 1-ХГД в присутствии каталитических систем при оптимальном их содержании.



**Рис. 3.** Зависимость конверсии 1-ХГД (кривые 1, 2) и содержания гидропероксидов (кривые 3, 4) от времени при окислении 1-ХГД в присутствии найденных оптимальных содержаний каталитических систем. Кривые 1, 3 — 9 мол. % от загрузки сырья двухкомпонентной каталитической системы  $St_2Co(OH)-N$ -ГФИ в мольном соотношении 1 : 6; кривые 2, 4 — 6 мол. % от загрузки сырья двухкомпонентной каталитической системы  $St_2Co-N$ -ГФИ в мольном соотношении 1 : 6. Расход воздуха 65 л/(мин·кг субстрата), температура 105°C

**Fig. 3.** Dependence of the conversion of 1-chloro-*n*-hexadecane (curves 1 and 2) and the content of hydroperoxides (curves 3 and 4) on time during the oxidation of 1-chloro-*n*-hexadecane in the presence of the found optimal content of catalytic systems. Curves 1, 3 — 9 mol % of the feedstock load of a two-component catalytic system ( $St_2Co(OH)-N$ -HPI in a molar ratio of 1 : 6); 2, 4 — 6 mol % of the feedstock load of a two-component catalytic system ( $St_2Co-N$ -HPI in a molar ratio of 1 : 6). Air consumption 65 L/(min·kg of substrate), temperature 105°C

Анализ рис. 3 показывает, что при использовании двухкомпонентной каталитической системы  $St_2Co(OH)-N$ -ГФИ (кривая 3) скорость накопления и расходования гидропероксида существенно больше, чем для использования каталитической системы  $St_2Co-N$ -ГФИ (кривая 4).

Из рис. 3 также следует, что при использовании двухкомпонентной каталитической системы  $St_2Co(OH)-N$ -ГФИ средняя скорость расходования 1-ХГД больше (кривая 1), чем в присутствии каталитической системы  $St_2Co-N$ -ГФИ (кривая 2). Из сравнения кривых 1 и 2 с кривыми 3 и 4, приведенных на этом же графике, видно, что с увеличением конверсии 1-ХГД до 25% (кривая 1) содержание гидропероксидов возрастает до 0.5% (кривая 3),

в то время как для каталитической системы  $St_2Co-N$ -ГФИ при конверсии 1-ХГД 15% (кривая 2) содержание гидропероксидов составляет только 0.4% (кривая 4).

При использовании двухкомпонентной каталитической системы  $St_2Co(OH)-N$ -ГФИ быстрое накопление гидропероксидов связано с тем, что на стадии инициирования цепи принимают участие как  $N$ -ГФИ, так и  $St_2Co(OH)$ . Оба компонента способствуют образованию и росту концентрации фталимид  $N$ -окисльного радикала  $PINO^*$ , за счет чего происходит ускорение образования гидропероксидов и увеличивается их содержание в реакционной массе.

Наличие в реакционной системе  $N$ -ГФИ также оказывает существенное влияние на селективность образования гидропероксидов [15]. Пероксидные радикалы ( $ROO^*$ ) быстро реагируют с исходной молекулой  $N$ -ГФИ, образуя гидропероксид и  $N$ -окисльный радикал  $PINO^*$ .

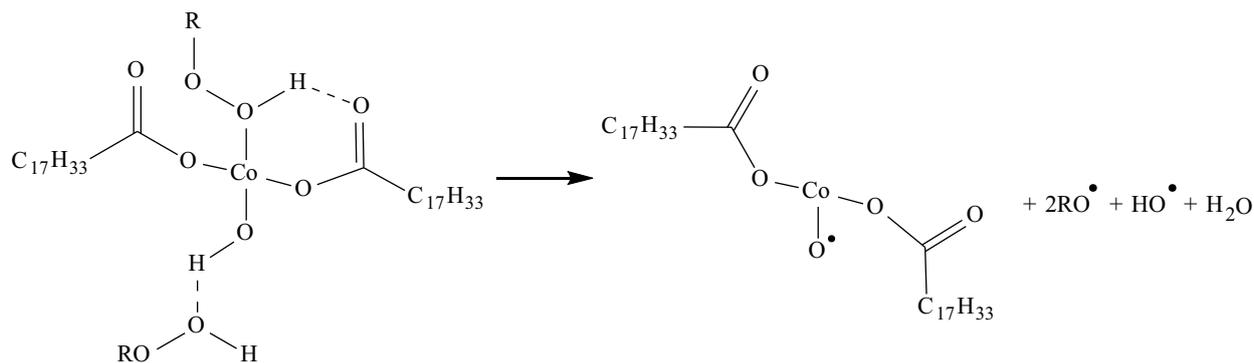
Таким образом, понижение концентрации пероксидных радикалов ( $ROO^*$ ) уменьшает скорость квадратичного обрыва цепи, что значительно повышает селективность образования гидропероксидов и, соответственно, уменьшает скорость образования побочных продуктов [15].

Установлено, что в присутствии каталитической системы  $St_2Co(OH)-N$ -ГФИ происходит более быстрое разложение гидропероксидов по сравнению с каталитической системой  $St_2Co-N$ -ГФИ (рис. 3). Увеличение скорости разложения гидропероксидов под действием каталитической системы  $St_2Co(OH)-N$ -ГФИ, по-видимому, связано с тем, что  $St_2Co(OH)$  может участвовать в процессе разложения гидропероксидов путем образования водородных связей с двумя молекулами гидропероксидов: одна молекула гидропероксида образует водородную связь с карбонильным кислородом, а вторая образует водородную связь с  $-OH$  группой  $St_2Co(OH)$  (схема 1) [16].

Образующийся при этом радикал  $CoSt_2O^*$  быстро превращается в  $CoSt_2(OH)$ , взаимодействуя с молекулой сырья (схема 2).

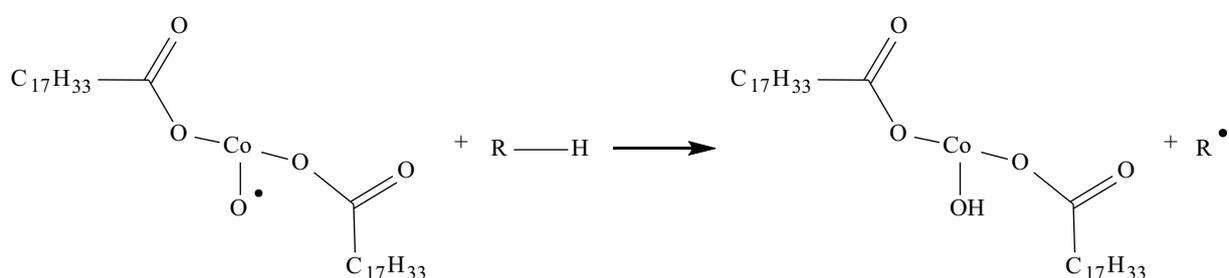
Известно, что в процессе разложения гидропероксидов образуется смесь кислородсодержащих продуктов (кетоны, альдегиды и т.д.), которые после окисления превращаются в карбоновые кислоты [14]. На рис. 4 приведены зависимости кислотного числа в оксидате от времени.

Из рис. 4 следует, что использование каталитической системы  $St_2Co(OH)-N$ -ГФИ позволяет получать более высокое содержание карбоновых кислот с большей скоростью, чем в присутствии каталитической системы  $St_2Co-N$ -ГФИ.



**Схема 1.** Разложение гидропероксидов с участием  $\text{CoSt}_2(\text{OH})$

**Scheme 1.** Decomposition of hydroperoxides involving  $\text{CoSt}_2(\text{OH})$



**Схема 2.** Регенерация  $\text{CoSt}_2(\text{OH})$

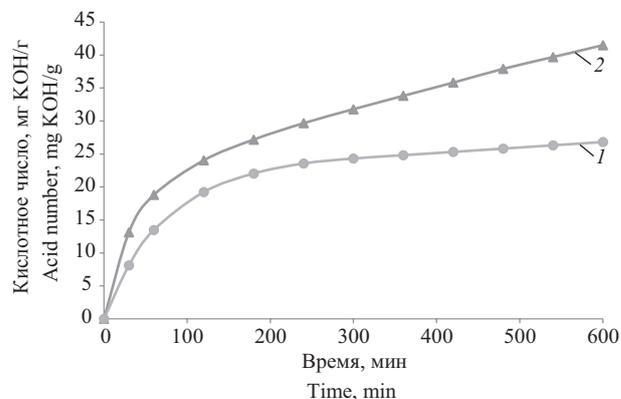
**Scheme 2.** Regeneration of  $\text{CoSt}_2(\text{OH})$

Ishii [17] указывает, что, например, при окислении циклогексана с использованием катализатора  $\text{Co}(\text{III})$  вместо  $\text{Co}(\text{II})$  при близких значениях конверсии селективность продуктов (кетонов и кислот) всегда выше. Этот факт можно объяснить способностью  $\text{St}_2\text{Co}^{+3}(\text{OH})$ , входящего в каталитическую систему  $\text{St}_2\text{Co}^{+3}(\text{OH})$ -*N*-ГФИ, ускорять окисление промежуточных продуктов, например, кетонов в кислоты по схеме 3.

Далее, образовавшиеся альдегиды в присутствии  $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$  при окислении дают кислоты по схеме 4.

Экспериментально показано, что в оксидате присутствуют хлорированные и нехлорированные карбоновые кислоты (табл. 2) в соответствии с приведенными схемами превращений.

Таким образом, присутствие  $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$  в каталитической системе  $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ -*N*-ГФИ способствует ускорению образования и расходования гидропероксидов в промежуточные продукты (кетоны, альдегиды и т.д.) и их вторичному окислению в карбоновые кислоты. Как фактор ускорения процесса окисления, мы также рассматриваем 1-ХГД, как растворитель. Как известно, полярный 1-ХГД улучшает растворимость *N*-ГФИ [18] и ухудшает условия мицеллообразования из солей кобальта, что увеличивает активность катализатора [14].



**Рис. 4.** Зависимость кислотного числа в оксидате от времени при окислении 1-ХГД в присутствии найденных оптимальных содержаний каталитических систем. (1) 6 мол. % от загрузки сырья двухкомпонентной каталитической системы ( $\text{St}_2\text{Co}$ -*N*-ГФИ в мольном соотношении 1 : 6); (2) 9 мол. % от загрузки сырья двухкомпонентной каталитической системы ( $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ -*N*-ГФИ в мольном соотношении 1 : 6). Расход воздуха 65 л/(мин·кг субстрата), температура 105°C

**Fig. 4.** Dependence of the acid number in the oxidate on time during the oxidation of 1-chlorohexadecane in the presence of catalytic systems: (1) 6 mol % of the feedstock load of a two-component catalytic system ( $\text{St}_2\text{Co}$ -*N*-HPI in a molar ratio of 1 : 6); (2) 9 mol % of the feedstock load of a two-component catalytic system ( $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ -*N*-HPI in a molar ratio of 1 : 6). Air consumption 65 L/(min kg of substrate), temperature 105°C

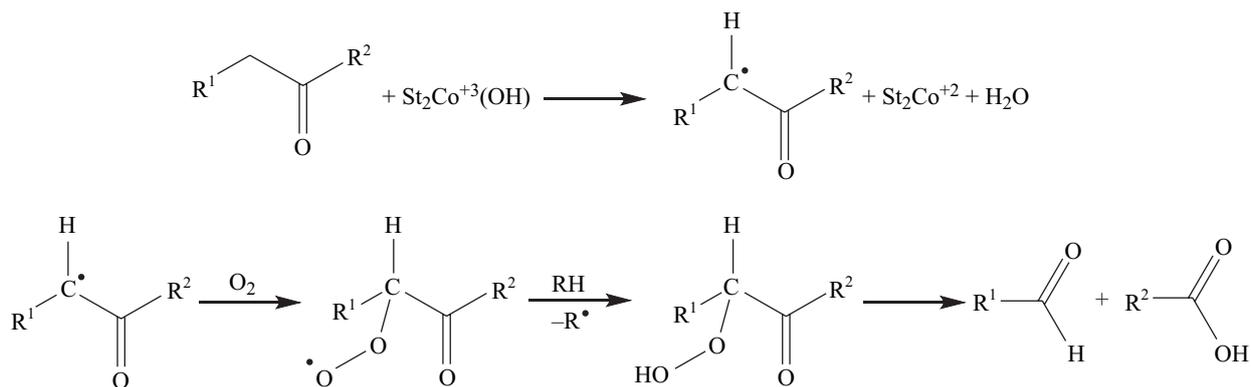


Схема 3. Окисление промежуточных продуктов (кетонов) в кислоты с участием  $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$

Scheme 3. Oxidation of intermediate products (ketones) to acids involving  $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$

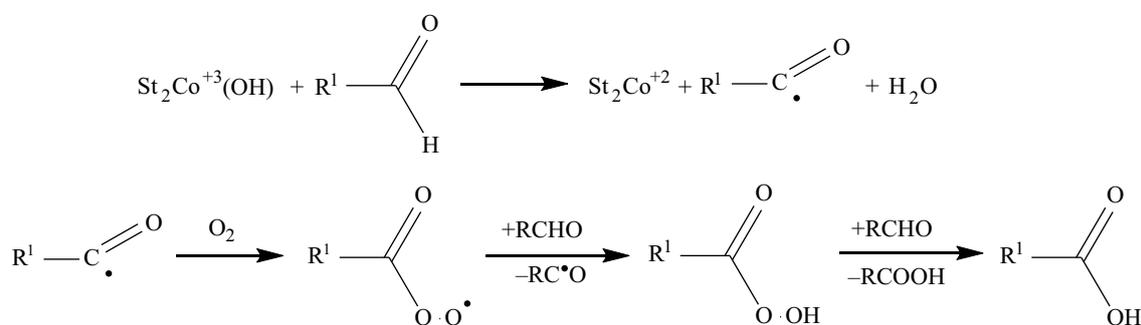


Схема 4. Окисление промежуточных продуктов (альдегидов) в кислоты с участием  $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$

Scheme 4. Oxidation of intermediate products (aldehydes) to acids involving  $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$

Таблица 2. Состав кислот, выделенных из оксидата, через 5 ч окисления воздухом 1-ХГД в присутствии каталитической системы  $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ -*N*-ГФИ

Table 2. Composition of acids isolated from the oxidate after 5 h of 1-chloro-*n*-hexadecane oxidation with air in the presence of the catalytic system  $\text{St}_2\text{Co}(\text{OH})$ -*N*-HPI

| Кислоты<br>Acids                             | Молекулярная масса, <i>M</i> , г/моль<br>Molecular weight, <i>M</i> , g/mol | Содержание, %<br>Content, % |
|--|---|-----------------------------|
| $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{13}-\text{COOH}$ | 242   | 5.56                        |
| $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOH}$ | 228   | 1.79                        |
| $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{COOH}$ | 214   | 1.49                        |
| $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$ | 200   | 7.44                        |
| $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_9-\text{COOH}$    | 186   | 11.71                       |
| $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$    | 172   | 14.41                       |
| $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$    | 158   | 13.93                       |
| $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$    | 144   | 10.38                       |
| $\text{Cl}-(\text{CH}_2)_9-\text{COOH}$      | 206.5   | 10.89                       |
| $\text{Cl}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$   | 220.5   | 8.53                        |
| $\text{Cl}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{COOH}$   | 234.5   | 8.04                        |
| $\text{Cl}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOH}$   | 248.5   | 5.84                        |

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что для жидкофазного окисления 1-ХГД кислородом воздуха двухкомпонентная каталитическая система  $St_2Co(OH)-N-ГФИ$  является более эффективной, чем двухкомпонентная каталитическая система  $St_2Co-N-ГФИ$ .

Найдено, что для жидкофазного окисления 1-ХГД кислородом воздуха оптимальное содержание двухкомпонентной каталитической системы  $St_2Co(OH)-N-ГФИ$  в реакционной системе составляет 9 мол. % от загрузки сырья при мольном соотношении компонентов 1 : 6. Такая каталитическая система позволяет получать кислотное число в оксидате 42 мгКОН/г через 10 ч окисления.

## Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Физико-химические методы анализа» Волгоградского государственного технического университета.

## Acknowledgments

The work was performed using the equipment of the Center for Collective Use “Physicochemical methods of Analysis” at the Volgograd State Technical University.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зотов Ю.Л., Красильникова К.Ф., Попов Ю.В., Бутакова Н.А., Васичкина Е.В., Борщева В.Н. *Способ получения высших хлорированных кислот*: пат. RU 2526056 РФ. Заявка № 2013121870/04; заявл. 15.05.2013; опубл. 20.08.2014. Бюл. № 23.
2. Зотов Ю.Л., Красильникова К.Ф., Попов Ю.В., Бутакова Н.А., Ерина Е.В., Васичкина Е.В. *Полимерная композиция для кабельного пластиката*: пат. RU 2520097 РФ. Заявка № 20121581129/04; заявл. 28.12.2012; опубл. 20.06.2014. Бюл. № 17.
3. Зотов Ю.Л., Бутакова Н.А., Попов Ю.В. *Окисление промышленных хлорпарафинов кислородом воздуха*: монография. Волгоград: Изд. ВолГТУ; 2014. 123 с.
4. Зотов Ю.Л., Козловцев В.А., Ерина Е.В., Куляева В.А., Тростянская М.Б., Шаврина О.Ю. Многофункциональная композиция «СИНСТАД» для полимеров. XXIV. Использование композиции «СИНСТАД» в качестве стабилизатора в полимерных композициях на основе ПВХ и «Повидена». *Пластические массы*. 2012;6:55–56.
5. Но Б.И., Зотов Ю.Л., Гора А.В. Многофункциональная композиция «СИНСТАД» для полимеров. XIV. Изучение процесса окисления хлорпарафина ХП-30. *Пластические массы*. 2003;6:34–35.

## Вклад авторов

**В.Н. Сапунов** — разработка концепции исследования, обсуждение и анализ результатов.

**Ю.Л. Зотов** — разработка концепции исследования, постановка эксперимента, обсуждение и анализ результатов, написание текста статьи.

**Нгуен Тхань Тунг** — разработка концепции исследования, планирование и выполнение экспериментальных исследований, обработка полученных данных, подготовка полученных данных к публикации.

**Ю.В. Попов** — консультация при проведении отдельных этапов исследования, научное редактирование работы.

**Е.В. Шишкин** — консультация при проведении отдельных этапов исследования, научное редактирование работы.

## Authors' contributions

**V.N. Sapunov** — design of the research concept, discussion and analysis of the results.

**Yu.L. Zotov** — design of the research concept, development of the experiment, discussion and analysis of the results, writing the text of the article.

**Nguyen Thanh Tung** — design of the research concept, planning and conducting experimental studies, processing the data obtained, preparation of the data obtained for publication.

**Yu.V. Popov** — consultation on conducting individual stages of the study, scientific editing.

**E.V. Shishkin** — consultation on conducting individual stages of the study, scientific editing.

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

## REFERENCES

1. Zotov Yu.L., Krasil'nikova K.F., Popov Yu.V., Butakova N.A., Vasichkina E.V., Borshcheva V.N. *Method of Obtaining Higher Fatty Chlorinated Acids*: RF Pat. RU 2526056. Publ. 20.08.2014 (in Russ).
2. Zotov Yu.L., Krasil'nikova K.F., Popov Yu.V., Butakova N.A., Erina E.V., Vasichkina E.V. *Polymer Composition for Cable Plastic*. RF Pat. RU 2520097. Publ. 20.06.2014 (in Russ).
3. Zotov Yu.L., Butakova N.A., Popov Yu.V. *Okislenie promyshlennykh khlorparafinov kislородом vozdukha (Oxidation of Industrial Chlorinated Paraffins with Air Oxygen)*. Monograph. Volgograd: VolgGTU; 2014. 123 p. (in Russ).
4. Zotov Yu.L., Kozlovtshev V.A., Erina E.V., et al. Multifunctional composition SINISTAD for polymers. XXIV. The use of the SINISTAD composition as a stabilizer in polymer compositions based on PVC and Poviden. *Plasticheskie Massy*. 2012;6: 55–56 (in Russ).
5. No B.I., Zotov Yu.L., Gora A.V. Multifunctional composition SINISTAD for polymers. XIV. Study of the oxidation process of chlorinated paraffin HP-30. *Plasticheskie Massy*. 2003;6:34–35 (in Russ).
6. Zotov Yu.L., Zapravdina D.M., Zotova N.Yu., Tsysar' D.S. Multifunctional composition SINISTAD for polymers. In: *The 5th International Conference-School on Chemical Technology: Collection of Abstracts of Reports of the Satellite Conference of the 20th Mendeleev Congress on General Applied Chemistry*. V. 1. Volgograd; 2016. P. 414–415 (in Russ).

6. Зотов Ю.Л., Заправдина Д.М., Зотова Н.Ю., Цысарь Д.С. Многофункциональная композиция «СИНСТАД» для полимеров. В сб.: *V Международная конференция-школа по химической технологии: сборник тезисов докладов сателлитной конференции XX Менделеевского съезда по общей прикладной химии*. Т. 1. Волгоград; 2016. С. 414–415.
7. Зотов Ю.Л., Бутакова Н.А., Борщева В.Н., Панов А.О. Окисление 1-хлоргексадекана кислородом воздуха в присутствии стеарата кобальта. *Известия ВолгГТУ. Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»*. 2014;7(134):66–70.
8. Зотов Ю.Л., Шишкин Е.В., Нгуен Т.Т., Шипаева Т.А. Каталитическая система для окисления 1-хлоргексадекана кислородом воздуха. *Химическая промышленность сегодня*. 2023;2:23–30.
9. Зотов Ю.Л., Лашко Д.А., Шишкин Е.В., Нгуен Т.Т. *Способ получения высших жирных хлорированных кислот*: пат. RU 2768727 РФ. Заявка № 2021110571; заявл. 15.04.2021; опубл. 24.03.2022.
10. Зотов Ю.Л., Красильникова К.Ф., Попов Ю.В., Панов А.О., Бурцев А.А., Коннова А.А. *Способ получения высших жирных хлорированных кислот*: пат. RU № 2586071 РФ. Заявка № 2015121176/04; заявл. 03.06.2015; опубл. 10.06.2016. Бюл. № 16.
11. Зотов Ю.Л., Шишкин Е.В., Нгуен Т.Т. Исследование влияния расхода воздуха на процесс каталитического окисления монохлорированных длинноцепочечных углеводородов. *Известия ВолгГТУ. Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»*. 2022;5(264):25–32.
12. Одабашян Г.В., Швец В.Ф. *Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза*. М.: Химия; 1992. 240 с.
13. Ващенко И.С., Вержичинская С.В., Гречишкина О.С., Караджев М.А., Петина Е.С. Анализ органических перекисных соединений методом потенциометрического титрования. *Успехи в химии и химической технологии*. 2014;28(10):10–13.
14. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. *Ценные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе*. М.: Наука; 1965. 375 с.
15. Сапунев В.Н., Кошель Г.Н., Румянцева Ю.Б., Курганова Е.А., Кукушкина Н.Д. Роль *N*-гидроксифталимида в механизме реакции жидкофазного окисления *n*-цимола. *Нефтехимия*. 2013;53(3):193–198. <https://doi.org/10.7868/S0028242113030106>
16. Перкель А.Л., Воронина С.Г., Бунеева Е.И., Непомнящих Ю.В., Носачёва И.М. Пероксидные предшественники деструкции углеродной цепи в процессах жидкофазного окисления насыщенных соединений на стадиях, следующих за образованием спирта и кетона. *Вестник Кузбасского государственного технического университета*. 2003;5:92–103.
17. Ishii Y. A novel catalysis of *N*-hydroxyphthalimide (NHPI) combined with Co(acac)<sub>*n*</sub> (*n* = 2 or 3) in the oxidation of organic substrates with molecular oxygen. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1997;117(1–3):123–137. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(96\)00265-8](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(96)00265-8)
18. Dobras G., Orlińska B. Aerobic oxidation of alkylaromatic hydrocarbons to hydroperoxides catalysed by *N*-hydroxyimides in ionic liquids as solvents. *Appl. Catal. A: Gen.* 2018;561: 59–67. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.05.012>
7. Zotov Yu.L., Butakova N.A., Borshcheva V.N., Panov A.O. Oxidation of 1-chlorohexadecane with atmospheric oxygen in the presence of cobalt. *Izvestiya VolgGTU = Izvestia VSTU. Series Chemistry and Technology of Hetero-Organic Monomers and Polymer Materials*. 2014;7(134):66–70 (in Russ).
8. Zotov Yu.L., Shishkin E.V., Nguen T.T., Shipaeva T.A. Catalytic system for the oxidation of 1-chlorohexadecane with atmospheric oxygen. *Khimicheskaya promyshlennost' segodnya = Chemical Industry Developments*. 2023;2:23–30 (in Russ).
9. Zotov Yu.L., Lashko D.A., Shishkin E.V., Nguen T.T. *Method of Producing Higher Fatty Chlorinated Acids*: RF Pat. RU 2768727. Publ. 24.03.2022 (in Russ).
10. Zotov Yu.L., Krasilnikova K.F., Popov Yu.V., Panov A.O., Burtsev A.A., Konnova A.A. *Method of Producing Higher Fatty Chlorinated Acids*: RF Pat. RU 2586071. Publ. 10.06.2016 (in Russ).
11. Zotov Yu.L., Shishkin E.V., Nguen T.T. Study of the influence of air consumption on the process of catalytic oxidation of monochlorinated long-chain hydrocarbons. *Izvestiya VolgGTU = Izvestia VSTU. Series Chemistry and Technology of Hetero-Organic Monomers and Polymer Materials*. 2022;5(264):25–32 (in Russ.).
12. Odabashyan G.V., Shvets V.F. *Laboratory praktikum po khimii i tekhnologii osnovnogo organicheskogo i neftekhimicheskogo sinteza (Laboratory Workshop on Chemistry and Technology of Basic Organic and Petrochemical Synthesis)*. Moscow: Khimiya; 1992. 240 p. (in Russ.).
13. Vashchenkov I.S., Verzhichinskaya S.V., Grechishkina O.S., Karadzhev M.A., Petina E.S. Analysis of organic peroxides by potentiometric titration. *Uspekhi v Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2014;28(10):10–13 (in Russ.).
14. Emanuel N.M., Denisov E.T., Maizus Z.K. *Tsepnye reaktsii okisleniya uglevodorodov v zhidkoi faze (Chain Reactions of Hydrocarbon Oxidation in the Liquid Phase)*. Moscow: Nauka; 1965. 375 p. (in Russ.).
15. Sapunov V.N., Koshel' G.N., Rumyantseva Y.B., *et al.* The role of *N*-hydroxyphthalimide in the reaction mechanism of liquid-phase oxidation of *p*-cymene. *Pet. Chem.* 2013;53(3): 171–176. <https://doi.org/10.1134/S0965544113030092> [Original Russian Text: Sapunov V.N., Koshel' G.N., Rumyantseva Yu.B., Kurganova E.A., Kukushkina N.D. The role of *N*-hydroxyphthalimide in the reaction mechanism of liquid-phase oxidation of *p*-cymene. *Neftekhimiya*. 2013;53(3):193–198 (in Russ.). <https://doi.org/10.7868/S0028242113030106> ]
16. Perkel' A.L., Voronina S.G., Buneeva E.I., Nepomnyashchikh Yu.V., Nosacheva I.M. Peroxide precursors for the destruction of the carbon chain in the processes of liquid-phase oxidation of saturated compounds at stages following the formation of alcohol and ketone. *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta = Bulletin of the Kuzbass State Technical University*. 2003;5: 92–103 (in Russ.).
17. Ishii Y. A novel catalysis of *N*-hydroxyphthalimide (NHPI) combined with Co(acac)<sub>*n*</sub> (*n* = 2 or 3) in the oxidation of organic substrates with molecular oxygen. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1997;117(1–3):123–137. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(96\)00265-8](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(96)00265-8)
18. Dobras G., Orlińska B. Aerobic oxidation of alkylaromatic hydrocarbons to hydroperoxides catalysed by *N*-hydroxyimides in ionic liquids as solvents. *Appl. Catal. A: Gen.* 2018;561: 59–67. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.05.012>

## Об авторах

**Сапунов Валентин Николаевич**, д.х.н., профессор кафедры химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» (125047, Россия, Москва, Миусская пл., д. 9). E-mail: [sapunovvals@gmail.com](mailto:sapunovvals@gmail.com). Scopus Author ID 7006540459, SPIN-код РИНЦ 9357-5030, <https://orcid.org/0000-0002-1006-5436>

**Зотов Юрий Львович**, д.х.н., профессор кафедры технологии органического и нефтехимического синтеза, ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: [ylzotov@mail.ru](mailto:ylzotov@mail.ru). Scopus Author ID 7003371961, SPIN-код РИНЦ 7543-9740, <http://orcid.org/0000-0001-6301-0570>

**Нгуен Тхань Тунг**, инженер, кафедра технологии органического и нефтехимического синтеза, ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: [thanhtung92dh@gmail.com](mailto:thanhtung92dh@gmail.com). <https://orcid.org/0009-0006-7386-8910>

**Шишкин Евгений Вениаминович**, д.х.н., профессор кафедры технологии органического и нефтехимического синтеза, ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: [shishkin@vstu.ru](mailto:shishkin@vstu.ru). Scopus Author ID 7004314557, SPIN-код РИНЦ 3280-1800, <https://orcid.org/0000-0002-2994-422X>

**Попов Юрий Васильевич**, д.х.н., профессор кафедры технологии органического и нефтехимического синтеза, ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: [iury.popov@yandex.ru](mailto:iury.popov@yandex.ru). Scopus Author ID 26028090100, SPIN-код РИНЦ 4582-3342, <http://orcid.org/0000-0001-5659-028X>

## About the authors

**Valentin N. Sapunov**, Dr. Sci. (Chem), Professor, Department of Chemical Technology of Basic Organic and Petrochemical Synthesis, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (9, Miusskaya pl., Moscow, 125047, Russia). [sapunovvals@gmail.com](mailto:sapunovvals@gmail.com). Scopus Author ID 7006540459, RSCI SPIN-code 9357-5030, <https://orcid.org/0000-0002-1006-5436>

**Yuriy L. Zotov**, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of Organic and Petrochemical Synthesis Technology, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: [ylzotov@mail.ru](mailto:ylzotov@mail.ru). Scopus Author ID 7003371961, RSCI SPIN-code 7543-9740, <http://orcid.org/0000-0001-6301-0570>

**Nguyen Thanh Tung**, Engineer, Department of Organic and Petrochemical Synthesis Technology, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: [thanhtung92dh@gmail.com](mailto:thanhtung92dh@gmail.com). <https://orcid.org/0009-0006-7386-8910>

**Evgeniy V. Shishkin**, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of Organic and Petrochemical Synthesis Technology, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: [shishkin@vstu.ru](mailto:shishkin@vstu.ru). Scopus Author ID 7004314557, RSCI SPIN-code 3280-1800, <https://orcid.org/0000-0002-2994-422X>

**Yuriy V. Popov**, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of Organic and Petrochemical Synthesis Technology, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: [iury.popov@yandex.ru](mailto:iury.popov@yandex.ru). Scopus Author ID 26028090100, RSCI SPIN-code 4582-3342, <http://orcid.org/0000-0001-5659-028X>

УДК 579.66+663.18

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-6-508-516>

EDN FPPYBU



## НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

# Повышение эффективности работы биореактора для культивирования метанооксиляющих бактерий за счет снижения концентрации углекислого газа в культуральной жидкости

В.М. Кочетков , И.С. Гаганов, Д.В. Толкин, В.В. Кочетков, П.А. Ньюнков

ООО «ГИПРОБИОСИНТЕЗ», Москва, 119571 Россия

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

### Аннотация

**Цели.** Разработать конструкцию биореактора, позволяющую включить в свой состав узел удаления углекислого газа из газовой фазы аппарата, функционирующий без использования дополнительного компрессионного оборудования; провести испытания разработанного оборудования с целью увеличения его производительности по биомассе; определить основные параметры работы ферментационной системы, при которых достигается максимальная продуктивность биореактора в условиях извлечения углекислого газа из газовой фазы аппарата.

**Методы.** Проведена серия испытаний ферментационной установки с осуществлением контроля содержания кислорода и углекислого газа в газовой фазе биореактора поточным газоанализатором с электрохимическими сенсорами. Контрольное определение содержания в газовой фазе кислорода и углекислоты проводилось методом газовой хроматографии. Расход газовых компонентов (кислорода и природного газа) измерялся с помощью теплового электронного регулятора расхода с терморезистивными элементами. Содержание растворенного в культуральной жидкости кислорода определялось оптическим датчиком кислорода со встроенным преобразователем. Уровень pH в биореакторе контролировался и поддерживался с помощью электрохимического pH-датчика.

**Результаты.** Разработан и испытан биореактор струйного типа. За счет использования внутренних рециркуляционных потоков в ферментационную систему интегрирован узел удаления углекислого газа без применения дополнительного компрессионного оборудования. В процессе испытаний системы с включенным в конструкцию узлом извлечения углекислого газа достигнута увеличенная на 64% продуктивность биореактора и снижен на 18% расход кислорода, как компонента газового питания.

**Выводы.** Определены технологические параметры работы биореактора, при которых проходит стабильный процесс непрерывного культивирования бактерий.

### Ключевые слова

биореактор, ферментер, ферментация, биомасса, белок, углекислый газ, эжектор, метанооксиляющие бактерии, *Methylococcus capsulatus*

**Поступила:** 22.05.2024

**Доработана:** 25.07.2024

**Принята в печать:** 18.10.2024

### Для цитирования

Кочетков В.М., Гаганов И.С., Толкин Д.В., Кочетков В.В., Ньюнков П.А. Повышение эффективности работы биореактора для культивирования метанооксиляющих бактерий за счет снижения концентрации углекислого газа в культуральной жидкости. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(6):508–516. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-6-508-516>

RESEARCH ARTICLE

# Increasing the efficiency of bioreactor operation for cultivation of methane-oxidizing bacteria under conditions of decreasing carbon dioxide concentration in the cultural liquid

Vladimir M. Kochetkov , Ivan S. Gaganov, Dmitry V. Tolkin, Vladimir V. Kochetkov, Pavel A. Nyunkov  
*Giprobiosintez, Moscow, 119571 Russia*

 Corresponding author, e-mail: [kwm@bk.ru](mailto:kwm@bk.ru)

## Abstract

**Objectives.** The work set out to develop a bioreactor that incorporates a carbon dioxide removal unit within the apparatus gas phase, which is capable of operating without the need for supplementary compression apparatus. As part of testing the developed equipment in order to ascertain its capacity for enhanced biomass production, the principal fermentation system parameters that facilitate the optimal bioreactor productivity in conditions of carbon dioxide removal from the apparatus gas phase were identified.

**Methods.** A series of tests were conducted on the fermentation unit with the objective of controlling the oxygen and carbon dioxide content in the gas phase of the bioreactor. This was achieved using an in-line gas analyzer fitted with electrochemical sensors. The oxygen and carbon dioxide content in the gas phase was determined by means of gas chromatography. The oxygen and natural gas flow rates were determined using a thermal electronic flow controller equipped with thermoresistive elements. The oxygen content of the cultural liquid was determined by means of an optical oxygen sensor with integrated transducer. The pH level in the bioreactor was monitored and maintained using an electrochemical pH sensor.

**Results.** The efficacy of the newly devised jet-type bioreactor design, which permits the incorporation of a carbon dioxide removal unit into the fermentation system without requiring supplementary compression apparatus, was evaluated through experimentation. The system was tested with the carbon dioxide removal unit included in the design, resulting in a 64% increase in bioreactor productivity and a 18% reduction in oxygen consumption as a component of the gas supply.

**Conclusions.** The operational parameters of a technological bioreactor that facilitate a stable continuous process of bacterial cultivation were identified.

## Keywords

bioreactor, fermenter, fermentation, biomass, protein, carbon dioxide, ejector, methane-oxidizing bacteria, *Methylococcus capsulatus*

Submitted: 22.05.2024

Revised: 25.07.2024

Accepted: 18.10.2024

## For citation

Kochetkov V.M., Gaganov I.S., Tolkin D.V., Kochetkov V.V., Nyunkov P.A. Increasing the efficiency of bioreactor operation for cultivation of methane-oxidizing bacteria under conditions of decreasing carbon dioxide concentration in the cultural liquid. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(6):508–516. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-6-508-516>

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время процесс получения бактериальной биомассы из природного газа активно рассматривается не только научно-исследовательскими организациями [1], которые изучают свойства метанооксиляющих бактерий, но и отраслевыми технологическими компаниями [2–3]. При реализации важной задачи по созданию российских производств белково-витаминных концентратов следует уделить особенное внимание аппаратурному оформлению процесса, который в конечном счете и позволит обеспечить заданные объемы синтеза

кормового белка, а также определит пределы масштабируемости процесса.

В технологической линии производства белка из природного газа используется как типовое технологическое оборудование — центробежные и дозировочные насосы, емкостное оборудование, так и специальное пищевое оборудование — центробежные сепараторы, распылительные сушилки, системы высокотемпературной обработки продукта, похожие по принципу работы на пастеризатор. Однако наиболее значимым оборудованием в технологической цепочке производства биопroteина является биореактор.

Процесс культивирования метанооксиляющих бактерий осуществляется на газовом субстрате, что оказывает существенное влияние на конструкцию биореактора. Основные особенности конструкций ферментационного оборудования, а также обзор большинства известных моделей биореакторов для получения белка из природного газа приведены в работе [4]. Кроме этого, необходимо рассмотреть вопрос, связанный с наличием в газовой фазе ферментера углекислого газа, выделяемого метанооксиляющими микроорганизмами.

Влияние диоксида углерода на рост бактерий привлекало внимание исследователей с начала XX века [5]. Впоследствии, по мере накопления и обобщения материала, были выделены два основных направления, в которых данный вопрос имеет первостепенное значение: консервация пищевых продуктов и управление микробиологическими процессами [6]. С практической точки зрения ингибирующее влияние углекислого газа на рост бактерий наиболее применимо к вопросу консервации пищевых продуктов [7]. Однако развитие и углубление направления разработки биотехнологических процессов значительно расширяет круг стоящих перед исследователями задач. Так, в работе [8] рассмотрены вопросы, связанные с наличием в биореакторах углекислого газа не только с точки зрения влияния его на микроорганизмы, но и с точки зрения растворимости и диффузии в водной среде. В связи с этим разработка ферментационного оборудования для технологических процессов, в которых происходит выделение в рабочий объем углекислого газа, образующегося в результате процесса жизнедеятельности микроорганизмов, для процесса культивирования метанооксиляющих бактерий приобретает важное значение. Это связано, в первую очередь с необходимостью обеспечения растворимости как кислородсодержащего, так и природного газа при наличии в культуральной жидкости (КЖ) углекислого газа, непрерывно выделяемого бактериями.

В работе В.В. Лалова<sup>1</sup> отмечается, что данные по влиянию углекислого газа на рост метанотрофов противоречивы, и вопрос ингибирования роста бактериальных культур данным компонентом газовой фазы требует дальнейшей проработки. Наиболее интересные результаты представлены в работе Р.Р. Гаязова<sup>2</sup>,

в которой изучено влияние лимитирующих и ингибирующих концентраций компонентов газовой фазы и минеральной среды на рост *Methylococcus capsulatus*. Установлено, что для культуры метанооксиляющих бактерий *Methylococcus capsulatus* (штамм ВСБ-874), полученной в институте «ВНИИСИНТЕЗБЕЛОК» (Россия), с повышением парциального давления углекислого газа в газовой фазе биореактора происходит ингибирование ее роста. В работе [9] представлен способ культивирования бактерий рода *Methylococcus*, имеющий практическое значение в изучении влияния углекислого газа на рост микроорганизмов. Авторами предложено фактическое удаление части углекислого газа из газовой фазы биореактора и частичный возврат ее в жидкую фазу аппарата с помощью компрессионного оборудования.

В научно-техническом центре ООО «ГИПРОБИОСИНТЕЗ» были учтены ранее полученные результаты по проблеме влияния углекислого газа на рост метанооксиляющих бактерий. В процессе введения в эксплуатацию пилотных установок по производству белка из природного газа были проведены работы по модификации биореактора, позволяющие возвращать в процесс очищенные от углекислого газа компоненты газового питания без применения компрессионного оборудования. Кроме того, проведены испытания модифицированного аппарата, которые позволили получить фактические данные об изменении продуктивности биореактора при включении в работу системы очистки его газовой фазы от углекислого газа.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

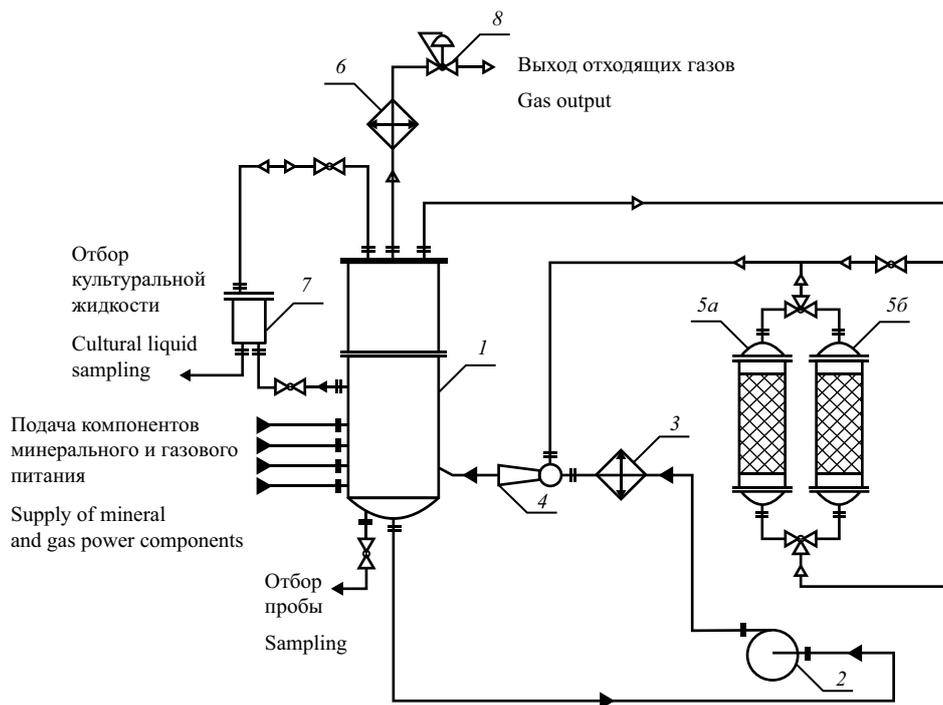
### Схема ферментационной установки

Для реализации технической возможности удаления углекислого газа из газовой фазы биореактора предложена система ферментации, описание которой приведено в патенте [10]. Схема ферментационной установки представлена на рисунке.

Установка состоит из ферментера (1) рабочим объемом 15 л, центробежного насоса (2), эжектора (4), емкости для отбора КЖ (7) и блока удаления углекислого газа, состоящего из двух адсорберов (5а, 5б). Установленный на циркуляционном контуре биореактора центробежный насос нагнетает КЖ в эжектор. Газовая фаза из верхней части биореактора,

<sup>1</sup> Лалов В.В. *Анализ и синтез энерготехнологических систем производства кормового белка из природного газа*: дис. ... д-ра тех. наук. Москва, 1991. 416 с. [Lalov V.V. *Analysis and synthesis of energy-technological systems for the production of fodder protein from natural gas*. Diss. Dr. Sci. (Eng.). Moscow, 1991. 416 p. (in Russ.).]

<sup>2</sup> Гаязов Р.Р. *Лимитирование и ингибирование роста METHYLOCOCCUS CAPSULATUS компонентами минеральной среды и газовой фазы*: дис. ... канд. биол. наук. Российская академия наук. Ин-т биохимии и физиологии микроорганизмов. Пушкино, 1992. 127 с. [Gayazov R.R. *Limitation and inhibition of METHYLOCOCCUS CAPSULATUS growth by components of mineral medium and gas phase*. Diss. Cand. Sci. (Biol.). Russian Academy of Sciences. Institute of Biochemistry and Physiology of Microorganisms. Pushchino, 1992. 127 p. (in Russ.).]



**Рис.** Модифицированная ферментационная установка для получения метана из природного газа: (1) биореактор; (2) насос центробежный; (3) теплообменник; (4) эжектор; (5а, 5б) адсорберы; (6) конденсатор; (7) сборник культуральной жидкости; (8) регулятор давления «до себя» [10]

**Fig.** Modified fermentation unit for methane production from natural gas: (1) bioreactor; (2) centrifugal pump; (3) heat exchanger; (4) ejector; (5a, 5b) adsorbers; (6) condenser; (7) cultural liquid collector; (8) upstream pressure regulator [10]

увлекаемая рабочей средой (КЖ), также поступает в эжектор. Газожидкостная смесь подается из эжектора в нижнюю часть рабочего объема биореактора. Основное техническое решение предлагаемой ферментационной системы заключается в том, что на линию выхода газовой фазы из биореактора в эжектор устанавливается система очистки (блок удаления углекислого газа), представленная двумя попеременно работающими адсорберами. Основным достоинством данной конструкции является возможность подключения блока очистки к контуру рециркуляции газа перед напорным струйным эжектором, что позволяет использовать его для возврата газовой фазы, очищенной от углекислоты, в ферментер без установки дополнительного компрессионного оборудования.

### Блок извлечения углекислого газа

В линии рециркуляции газа предусмотрена байпасная линия с установленной регулирующей арматурой, которая позволяет определить соотношение газа, направляемого в адсорберы для очистки, и газа, поступающего в эжектор непосредственно из ферментера для смешения с КЖ. В блоке извлечения углекислого газа из газовой фазы в составе ферментационной

установки могут быть использованы различные способы газоразделения, такие как абсорбционная очистка растворами аминов, водными растворами карбоната калия или использование мембран для селективного газоразделения. Для проверки параметрических значений процесса ферментации, получаемых для модифицированной конструкции биореактора, в блоке очистки предложено использование более доступного процесса адсорбции. Произведен выбор группы адсорбентов, селективных к диоксиду углерода, с учетом их поглотительных способностей при давлении газовой фазы в биореакторе ( $p_{\text{реакт}}$ ) 2 бар (избыточное). Значения емкости по углекислому газу при заданных давлениях и температуре адсорбции  $t_{\text{адс}}$  приведены в табл. 1.

Исходя из указанных параметров выбран адсорбент AMSORB® PLUS. Состав адсорбента приведен в табл. 2.

Важным критерием при выборе адсорбента является не только его поглотительная способность и селективность, но и химический состав. Предложенный адсорбент включает в свой состав компоненты, растворы которых используются в качестве источников кальция и поступают в биореактор для обеспечения процесса культивирования бактерий в рабочем режиме.

Таблица 1. Поглощительная способность адсорбентов

Table 1. Absorption capacity of adsorbents

| Адсорбент<br>Adsorbent  | Производитель<br>Manufacturer  | $t_{\text{адс}}, ^\circ\text{C}$<br>$t_{\text{адс}}, ^\circ\text{C}$ | $p_{\text{реакт}}^*$<br>бар<br>(изб.)<br>$p_{\text{реакт}}^*$<br>barg | Емкость<br>по углекислому газу ( $\text{CO}_2$ ),<br>ммоль/г ( $\text{mgCO}_2/\text{г}$ )<br>Carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) capacity,<br>mmol/g ( $\text{mgCO}_2/\text{g}$ ) | Источник<br>Reference |
|---|--|--|---|--|-----------------------|
| Молекулярное сито X13<br>Molecular sieve X13  | Zeochem (Швейцария)<br>Zeochem (Switzerland)                           | 30   | 2   | 4.6 (202.4)  | [11]                  |
| Цеолит NaY<br>Zeolite NaY   | UOP (США)<br>UOP (USA)   | 25   | 2   | 5.0 (220.0)  | [12]                  |
| Активированный уголь<br>Activated carbon  | Samchunri (Корея)<br>Samchunri (Korea)                                 | 45   | 2   | 3.0 (132.0)  | [13]                  |
| Гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$<br>Calcium hydroxide $\text{Ca}(\text{OH})_2$                            | Aldrich Chemical<br>Company (США)<br>Aldrich Chemical<br>Company (USA) | 650  | –   | 10.7 (470.8)   | [14]                  |
| AMSORB <sup>®</sup> (на основе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )<br>AMSORB <sup>®</sup> ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -based) | Armstrong (Великобритания)<br>Armstrong (United Kingdom)               | 36.1   | –   | 4.0 (176.9)  | [15]                  |
| AMSORB <sup>®</sup> PLUS  | Armstrong (Великобритания)<br>Armstrong (United Kingdom)               | 35–40  | –   | 7.8 (345)  | [16], [17]            |

Таблица 2. Состав адсорбента AMSORB<sup>®</sup> PLUSTable 2. Composition of AMSORB<sup>®</sup> PLUS adsorbent

| Компонент<br>Component   | Содержание, мас. %<br>Content, wt % |
|--|-------------------------------------|
| Гидрооксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$<br>Calcium hydroxide $\text{Ca}(\text{OH})_2$  | 77.0–88.0                           |
| Пентагидрат сульфата кальция<br>$\text{CaSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$<br>Calcium sulfate pentahydrate<br>$\text{CaSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 0.6–1.5                             |
| Хлорид кальция $\text{CaCl}_2$<br>Calcium chloride $\text{CaCl}_2$   | 2.0–3.5                             |
| Вода $\text{H}_2\text{O}$<br>Water $\text{H}_2\text{O}$  | 10.0–18.0                           |

## Режимы работы биореактора

Для оценки эффективности работы ферментационной системы проведены испытания ее работы в двух режимах: без системы очистки и с использованием блока удаления углекислого газа, представленного двумя адсорберами.

Для реализации первого режима работы подача газовой фазы из биореактора на смешение с КЖ в эжекторе проводилась по линии байпаса в обход адсорберов. В аппарат обеспечивалась подача компонентов газовой фазы: природного газа, кислорода и воздуха в соотношении 1 : 0.9 : 1. Регулирование

расхода технологических газов осуществлялось с помощью электронных регуляторов массового расхода газа F-201CV производства *Bronkhorst High-Tech* (Нидерланды), включающего в состав тепловой электронный регулятор расхода с терморезистивными элементами. Процесс проводился при температуре 42°C. В биореактор подавался раствор компонентов минерального питания, необходимый для роста культуры, а также поток аммиачной воды, обеспечивающий поддержание постоянного pH 5.6–5.8 для КЖ. Измерение pH в биореакторе производилось с помощью электрохимического датчика EasyFerm Plus ARC 225, разработанного компанией *Hamilton* (США). Содержание растворенного в КЖ кислорода определялось с помощью оптического датчика кислорода VisiFerm DO Arc 225 H2 (*Hamilton*, США). Необходимая скорость потока в аппарате (не менее 0.25 ч<sup>-1</sup>) обеспечивалась за счет подачи в него технологической воды. В реакторе установлено давление 2 бар (изб.) для обеспечения условий, при которых содержание углекислого газа в циркулирующей газовой фазе и, соответственно, в растворенной форме в КЖ не приводило бы к нарушению режима культивирования вследствие ингибирования роста метанокисляющих бактерий (диссертация Гаязова, сноска 2).

При реализации второго режима работы ферментационной системы газовая фаза из биореактора направлялась в эжектор через блок очистки. Обеспечивалась подача в аппарат компонентов газовой фазы: природного газа, кислорода и воздуха.

Соотношение расхода подаваемых компонентов в процессе опыта было скорректировано до значений 1.0 : 0.7 : 1.6. В реакторе установлено давление 4 бар (изб.), остальные условия проведения процесса сохранены. Работа блока удаления углекислого газа была реализована таким образом, чтобы обеспечить возможность регулирования соотношения количества циркулирующего газа, поступающего непосредственно в эжектор и направляемого в адсорберы. Такой механизм регулирования позволил обеспечить задаваемую нагрузку (поток газа с содержанием  $\text{CO}_2$ ) на каждый работающий адсорбер, обеспечивая при этом заданное время работы адсорбента, при котором не достигается содержание углекислоты в газовой фазе свыше требуемой величины. Состав газовой фазы в биореакторе контролировался с помощью газоанализатора марки МАГ-6 (Россия, ТУ 26.51.53-016-70203816-2021<sup>3</sup>) с встроенными сенсорами для определения объемной доли кислорода и углекислого газа. В непрерывном режиме фиксировалось содержание трех компонентов: метана, кислорода и углекислого газа. В соответствии с данными, приведенными в работе Гаязова (сноска 2), выбрана величина объемного содержания углекислоты в газовой фазе в 3 об. %, которая позволяет исключить ее ингибирующее воздействие на рост культуры при установленном давлении аппарата 4 бар (изб.). В качестве контрольного метода определения содержания компонентов газовой фазы использовалась хроматография. Два раза в сутки производился отбор пробы из газовой фазы биореактора и ее анализ на хроматографе марки Хроматэк-Кристалл 5000.2 (СКБ «Хроматэк», Россия) с использованием колонки Мss. 316 2 м × 3 мм NaX 60/80 (СКБ «Хроматэк», Россия). В качестве газа-носителя использовался гелий, температура детектора 180°C, температура колонки 60/180°C. Каждая проба анализировалась не менее двух раз.

Введение в эксплуатацию блока очистки от углекислого газа производилось в работающей ферментационной системе при достижении объемного содержания углекислоты в газовой фазе биореактора в 3 об. %. В два предварительно промытых и осушенных адсорбера вносилось порционное количество адсорбента марки AMSORB® PLUS (Великобритания). В работу вводился один из адсорберов. Время работы размещаемого в объеме аппарата адсорбента фиксировалось по величине содержания углекислого газа в газовой фазе биореактора. При увеличении

значения содержания углекислоты в газовой фазе биореактора свыше значения 3 об. % поток абгаза переключался на параллельный адсорбер, заполненный свежей порцией адсорбента. Производилась замена отработанного адсорбента в адсорбере. Адсорбер с новой порцией адсорбента вводился в эксплуатацию в соответствии с циклом работы.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данное техническое решение было апробировано, и подтверждена возможность его эксплуатации в ферментерах, содержащих в составе своей конструкции струйные аппараты. Расположение блока очистки на внутренней циркуляционной газовой линии позволяет устанавливать соотношение количества газа, поступающего на блок очистки и по линии байпаса непосредственно в биореактор, с помощью регулирующей арматуры. Такой механизм регулирования обеспечивает возможность эксплуатации системы очистки в нескольких режимах работы биореактора, которые характеризуются такими варьируемыми величинами как давление в аппарате, состав кислородсодержащего газа, кратность циркуляции КЖ.

Сравнительный анализ режимов работы биореактора показал, что введение в эксплуатацию блока очистки газов позволяет обеспечить стабильное проведение процесса культивирования в условиях повышения давления в аппарате с 2 бар (изб.) до 4 бар (изб.).

Параметры работы ферментационной системы в двух сравнительных режимах работы приведены в табл. 3.

Как видно из полученных данных, в условиях увеличения протока с 0.27 до 0.30 ч<sup>-1</sup> при реализации режима № 2 в биореакторе была достигнута увеличенная концентрация биомассы, достигающая 15.5 г/л. При этом работа ферментационной установки в режиме удаления углекислого газа позволила увеличить продуктивность системы ферментации (в том числе и за счет увеличения давления в системе) до значения 4.6 г/(л·ч). Таким образом, прирост продуктивности по сравнению с режимом № 1 составил более чем 64%.

Проведение процесса во втором режиме позволило снизить количество подаваемого в процесс кислорода на 18% при увеличении расхода воздуха на 60%. В первом режиме, при обеспечении расхода воздуха в ферментер свыше 400 нл/час, продуктивность не увеличивалась свыше 2.8 г/(л·ч).

<sup>3</sup> ТУ 26.51.53-016-70203816-2021. Описание типа средства измерений. Газоанализаторы многокомпонентные МАГ-6. М.: Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. Приказ от 10 августа 2022 г. № 1984. [ТУ 26.51.53-016-70203816-2021. Description of the measuring instrument type. MAG-6 multicomponent gas analysers. Moscow: Federal Agency for Technical Regulation and Metrology. Order No. 1984 of 10 August 2022.]

**Таблица 3.** Параметры ферментационной системы для двух режимов работы**Table 3.** Fermentation system operation parameters for two modes

| Параметр<br>Parameter   | Режим № 1<br>Параметры системы без использования системы извлечения углекислого газа (адсорбер)<br>Mode No. 1<br>System parameters without using a carbon dioxide removal system (adsorber) | Режим № 2<br>Параметры системы с использованием системы извлечения углекислого газа<br>Mode No. 2<br>System parameters using a carbon dioxide removal system |
|---|---|--|
| Входные параметры<br>Input parameters   |   |  |
| Давление в ферментере, бар (изб.)<br>Fermenter pressure, barg   | 2.0   | 4.0  |
| Текущий расход воздуха, нл/час<br>Air flow rate, nL/h   | 250   | 400  |
| Текущий расход природного газа (96 об. % метана), нл/час<br>Natural gas flow rate (96 vol % methane), nL/h                        | 250   | 250  |
| Текущий расход кислорода (93 об. %), нл/час<br>Oxygen flow rate (93 vol %), nL/h  | 220   | 180  |
| Скорость протока, ч <sup>-1</sup><br>Dilution rate, h <sup>-1</sup>   | 0.27  | 0.30   |
| Выходные параметры<br>Output parameters   |   |  |
| Содержание в газовой фазе кислорода и углекислого газа, об. %<br>The content of oxygen and carbon dioxide in the gas phase, vol % |   |  |
| Кислород<br>Oxygen  | 22.7  | 23.2   |
| Углекислый газ<br>Carbon dioxide  | 3.9   | 3.2  |
| Продуктивность, г/(л·ч)<br>Productivity, g/(L·h)  | 2.8   | 4.6  |
| Концентрация биомасс, г/л<br>Biomass concentration, g/L   | 10.4  | 15.5   |
| Содержание растворенного кислорода, мг/л<br>Dissolved oxygen content, mg/L  | 1.2   | 6.6  |

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная конструкция ферментационной установки с расположением блока очистки от углекислого газа на внутренней циркуляционной газовой линии позволяет проводить процесс культивирования метаноокисляющих бактерий при увеличении давления в биореакторе без дополнительных энергозатрат на осуществление возврата очищенного газа в систему. Наиболее перспективным с точки зрения увеличения растворимости газовых компонентов питания (метана

и кислорода) является исследование влияния увеличения давления в ферментере на продуктивность процесса. Данный подход позволит также оптимизировать расходные показатели для газовых компонентов питания и обеспечить стабильное проведение процесса получения белка из природного газа.

Повышение продуктивности биореактора, одного из наиболее важных параметров системы, более чем на 64% указывает на необходимость подбора и применения технологических процессов, которые позволили бы эффективно производить очистку газовой

фазы от углекислого газа. В качестве перспективных процессов, которые могут быть использованы в блоке очистки, можно отметить использование мембран для селективного газоразделения, а также абсорбционную очистку растворами аминов.

### Вклад авторов

**В.М. Кочетков** — концептуализация идеи, конструкционные разработки, научное редактирование, формулировка выводов.

**И.С. Гаганов** — конструкционные разработки, написание статьи, оформление библиографии.

**Д.В. Толкин** — планирование и проведение экспериментальной работы.

**В.В. Кочетков** — проведение экспериментальной работы, техническое редактирование, подготовка иллюстративных материалов.

**П.А. Нюньков** — систематизация публикаций, критический анализ.

### Authors' contributions

**V.M. Kochetkov** — research concept, developing the design, scientific editing, formulating the conclusions.

**I.S. Gaganov** — structural designs, writing the paper, designing the bibliography.

**D.V. Tolkin** — planning and conducting the experimental work.

**V.V. Kochetkov** — conducting the experimental work, technical editing, preparing the illustrative materials.

**P.A. Nynkov** — systematization of publications, critical analysis.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare no conflicts of interest.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ошкин И.Ю., Белова С.Э., Хохлачев Н.С., Семенова В.А., Червякова О.П., Чернушкин Д.В., Тихонова Е.Н., Марданов А.В., Равин Н.В., Попов В.О., Пименов Н.В., Дедыш С.Н. Молекулярный анализ состава микробного сообщества, формирующегося при непрерывном культивировании *Methylococcus* sp. concept-8 на природном газе. *Микробиология*. 2020;89(5):556–565. <https://doi.org/10.31857/S0026365620050171>
2. Червинская А.С., Воропаев В.С., Шмаков Е.А., Мартынов Д.В., Бондаренко П.Ю., Бочков М.А., Портнов С.А., Новиков С.Н. Ферментер и ферментационная установка для непрерывного культивирования микроорганизмов: пат. RU 2728193 РФ. Заявка № 2019118203; заявл. 11.06.2019; опубл. 28.07.2020.
3. Листов Е.Л., Небойша Я. Аппарат для выращивания микроорганизмов в крупнотоннажном производстве: пат. RU 2769504 РФ. Заявка № 2021112069; заявл. 27.04.2021; опубл. 01.04.2022.
4. Кочетков В.М., Гаганов И.С., Кочетков В.В., Нюньков П.А. Технологическое и аппаратное оформление ферментационного узла процесса получения биопротейна из природного газа. *Тонкие химические технологии*. 2023;18(3):230–242. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-3-230-242>
5. Coyne F.P. The effect of carbon dioxide on bacterial growth. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. B*. 1933;113(782):196–217. <https://doi.org/10.1098/rspb.1933.0041>
6. Dixon N.M., Kell D.B. The inhibition by CO<sub>2</sub> of the same inhibition rate of growth and metabolism of microorganisms. *J. Appl. Bacteriol.* 1989;67(2):109–136. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.1989.tb03387.x>
7. Devlieghere F., Debevere J., Van Impe J. Concentration of carbon dioxide in the water phase as a parameter to model the effect of a modified atmosphere on microorganisms. *Int. J. Food Microbiol.* 1998;43(1–2):105–113. [https://doi.org/10.1016/s0168-1605\(98\)00101-9](https://doi.org/10.1016/s0168-1605(98)00101-9)
8. Ho Ch.S., Smith M.D., Shanahan J.F. Carbon Dioxide Transfer in Biochemical Reactors. *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.* 1987;35:84–124. <https://doi.org/10.1007/bfb0004427>
9. Шмушкин А.А., Лалов В.В., Григорян А.Н. Способ выращивания микроорганизмов: пат. 811846 СССР. Заявка № 2805913; заявл. 27.07.1979; опубл. 07.08.1983.

## REFERENCES

1. Oshkin I.Y., Belova S.E., Khokhlachev N.S., *et al.* Molecular Analysis of the Microbial Community Developing in Continuous Culture of *Methylococcus* sp. Concept-8 on Natural Gas. *Microbiology*. 2020;89(5):551–559. <https://doi.org/10.1134/S0026261720050173> [Original Russian Text: Oshkin I.Yu., Belova S.E., Khokhlachev N.S., Semenova V.A., Chervyakova O.P., Chernushkin D.V., Tikhonova E.N., Mardanov A.V., Ravin N.V., Popov V.O., Pimenov N.V., Dedysh S.N. Molecular Analysis of the Microbial Community Developing in Continuous Culture of *Methylococcus* sp. Concept-8 on Natural Gas. *Mikrobiologiya*. 2020;89(5):556–565 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0026365620050171> ]
2. Chervinskaya A.S., Voropaev V.S., Shmakov E.A., Martynov D.V., Bondarenko P.Y., Bochkov M.A., Portnov S.A., Novikov S.N. *Fermenter and Fermentation Unit for Continuous Cultivation of Microorganisms*. RF Pat. RU 2728193. Publ. 28.07.2020 (in Russ.).
3. Listov E.L., Neboisha Ya. *Apparatus for Growing Microorganisms in Large-Tonnage Production*: RF Pat. RU 2769504. Publ. 01.04.2022 (in Russ.).
4. Kochetkov V.M., Gaganov I.S., Kochetkov V.V., Nynkov P.A. Technology and implementation of the fermentative unit for bioprotein production from natural gas. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2023;18(3):230–242. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-3-230-242>
5. Coyne F.P. The effect of carbon dioxide on bacterial growth. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. B*. 1933;113(782):196–217. <https://doi.org/10.1098/rspb.1933.0041>
6. Dixon N.M., Kell D.B. The inhibition by CO<sub>2</sub> of the same inhibition rate of growth and metabolism of microorganisms. *J. Appl. Bacteriol.* 1989;67(2):109–136. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.1989.tb03387.x>
7. Devlieghere F., Debevere J., Van Impe J. Concentration of carbon dioxide in the water phase as a parameter to model the effect of a modified atmosphere on microorganisms. *Int. J. Food Microbiol.* 1998;43(1–2):105–113. [https://doi.org/10.1016/s0168-1605\(98\)00101-9](https://doi.org/10.1016/s0168-1605(98)00101-9)
8. Ho Ch.S., Smith M.D., Shanahan J.F. Carbon Dioxide Transfer in Biochemical Reactors. *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.* 1987;35:84–124. <https://doi.org/10.1007/bfb0004427>

10. Гаганов И.С., Кочетков В.М., Нюньков П.А., Кочетков В.В. Ферментационная установка для культивирования метаноокисляющих бактерий: пат. 045062 ЕП. Заявка № 202390480; заявл. 28.02.2023; опубл. 27.10.2023.
11. Siriwardane R.V., Shen M.S., Fisher E.P. Adsorption of CO<sub>2</sub> on Zeolites at Moderate Temperatures. *Energy & Fuels*. 2005;19(3):1153–1159. <http://doi.org/10.1021/ef040059h>
12. Shi Y., Liu Q., He Y. CO<sub>2</sub> Capture Using Solid Sorbents. In: Chen W.Y., Suzuki T., Lackner M. (Eds.). *Handbook of Climate Change Mitigation and Adaptation*. Springer; 2016. P. 2349–2404. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-14409-2\\_83](https://doi.org/10.1007/978-3-319-14409-2_83)
13. Na B.K., Koo K.K., Eum H.M., Lee H., Song H.K. CO<sub>2</sub> Recovery from Flue Gas by PSA Process using Activated Carbon. *Korean J. Chem. Eng.* 2001;18(2):220–227. <http://doi.org/10.1007/BF02698463>
14. Wu S.F., Beum T.H., Yang J.I., Kim J.N. Properties of Ca-Base CO<sub>2</sub> Sorbent Using Ca(OH)<sub>2</sub> as Precursor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007;46(24):7896–7899. <http://doi.org/10.1021/ie070135e>
15. Murray J.M., Renfrew C.W., McCrystal C.B., Jones D.S., Fee H. A New Carbon Dioxide Absorbent for Use in anesthetic breathing systems. *Anesthesiology*. 1999;91(5):1342–1348. <https://doi.org/10.1097/00000542-199911000-00026>
16. Struys M.M.R.F., Bouche M.P.L.A., Rolly G., Vandevivere Y.D.I., Dyzers D., Goeteyn W., Versichelen L.F.M., Van Bocxlaer J.F.P., Mortier E.P. Production of compound A and carbon monoxide in circle systems: an *in vitro* comparison of two carbon dioxide absorbents. *Anaesthesia*. 2004;59(6):584–589. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2044.2004.03704.x>
17. Kobayashi S., Bito H., Morita K., Katoh T., Sato S. Amsorb Plus and Drägersorb Free, two new-generation carbon dioxide absorbents that produce a low compound A concentration while providing sufficient CO<sub>2</sub> absorption capacity in simulated sevoflurane anesthesia. *J. Anesth.* 2004;18(4):277–281. <https://doi.org/10.1007/s00540-004-0253-5>
9. Shmushkin A.A., Lalov V.V., Grigoryan A.N. *Method for Culturing Microorganisms*: USSR Pat. 811846. Publ. 07.08.1983 (in Russ.).
10. Gaganov I.S., Kochetkov V.M., Nyunkov P.A., Kochetkov V.V. *Fermentation Plant for Cultivation of Methane-Oxidizing Bacteria*: EP Pat. 045062. Publ. 27.10.2023.
11. Siriwardane R.V., Shen M.S., Fisher E.P. Adsorption of CO<sub>2</sub> on Zeolites at Moderate Temperatures. *Energy & Fuels*. 2005;19(3):1153–1159. <http://doi.org/10.1021/ef040059h>
12. Shi Y., Liu Q., He Y. CO<sub>2</sub> Capture Using Solid Sorbents. In: Chen W.Y., Suzuki T., Lackner M. (Eds.). *Handbook of Climate Change Mitigation and Adaptation*. Springer; 2016. P. 2349–2404. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-14409-2\\_83](https://doi.org/10.1007/978-3-319-14409-2_83)
13. Na B.K., Koo K.K., Eum H.M., Lee H., Song H.K. CO<sub>2</sub> Recovery from Flue Gas by PSA Process using Activated Carbon. *Korean J. Chem. Eng.* 2001;18(2):220–227. <http://doi.org/10.1007/BF02698463>
14. Wu S.F., Beum T.H., Yang J.I., Kim J.N. Properties of Ca-Base CO<sub>2</sub> Sorbent Using Ca(OH)<sub>2</sub> as Precursor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007;46(24):7896–7899. <http://doi.org/10.1021/ie070135e>
15. Murray J.M., Renfrew C.W., McCrystal C.B., Jones D.S., Fee H. A New Carbon Dioxide Absorbent for Use in anesthetic breathing systems. *Anesthesiology*. 1999;91(5):1342–1348. <https://doi.org/10.1097/00000542-199911000-00026>
16. Struys M.M.R.F., Bouche M.P.L.A., Rolly G., Vandevivere Y.D.I., Dyzers D., Goeteyn W., Versichelen L.F.M., Van Bocxlaer J.F.P., Mortier E.P. Production of compound A and carbon monoxide in circle systems: an *in vitro* comparison of two carbon dioxide absorbents. *Anaesthesia*. 2004;59(6):584–589. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2044.2004.03704.x>
17. Kobayashi S., Bito H., Morita K., Katoh T., Sato S. Amsorb Plus and Drägersorb Free, two new-generation carbon dioxide absorbents that produce a low compound A concentration while providing sufficient CO<sub>2</sub> absorption capacity in simulated sevoflurane anesthesia. *J. Anesth.* 2004;18(4):277–281. <https://doi.org/10.1007/s00540-004-0253-5>

## Об авторах

**Кочетков Владимир Михайлович**, начальник технологического отдела, ООО «ГИПРОБИОСИНТЕЗ» (123112, Россия, Москва, ул. Тестовская, д. 10). E-mail: [kwm@bk.ru](mailto:kwm@bk.ru). Scopus Author ID 58535713700, <https://orcid.org/0000-0003-1194-9732>

**Гаганов Иван Сергеевич**, ведущий инженер-технолог, ООО «ГИПРОБИОСИНТЕЗ» (123112, Россия, Москва, ул. Тестовская, д. 10). E-mail: [ivan.gaganov@yandex.ru](mailto:ivan.gaganov@yandex.ru). Scopus Author ID 57224575918, <https://orcid.org/0000-0003-4837-2332>

**Толкин Дмитрий Владимирович**, ведущий инженер, ООО «ГИПРОБИОСИНТЕЗ» (123112, Россия, Москва, ул. Тестовская, д. 10). E-mail: [tolkin.d@gibios.ru](mailto:tolkin.d@gibios.ru). <https://orcid.org/0009-0002-4415-6683>

**Кочетков Владимир Владимирович**, техник-технолог, ООО «ГИПРОБИОСИНТЕЗ» (123112, Россия, Москва, ул. Тестовская, д. 10). E-mail: [vvkochetkov@bk.ru](mailto:vvkochetkov@bk.ru). Scopus Author ID 59376710800, <https://orcid.org/0000-0002-1570-5893>

**Нюньков Павел Андреевич**, генеральный директор ООО «ГИПРОБИОСИНТЕЗ» (123112, Россия, Москва, ул. Тестовская, д. 10). E-mail: [nyunkov.P@gibios.ru](mailto:nyunkov.P@gibios.ru). Scopus Author ID 58536061400, <https://orcid.org/0000-0002-1232-7460>

## About the authors

**Vladimir M. Kochetkov**, Head of the Technological Department, GIPROBIOSINTEZ (10, Testovskaya ul., Moscow, 123112, Russia). E-mail: [kwm@bk.ru](mailto:kwm@bk.ru). Scopus Author ID 58535713700, <https://orcid.org/0000-0003-1194-9732>

**Ivan S. Gaganov**, Leading Engineer-Technologist, GIPROBIOSINTEZ (10, Testovskaya ul., Moscow, 123112, Russia). E-mail: [ivan.gaganov@yandex.ru](mailto:ivan.gaganov@yandex.ru). Scopus Author ID 57224575918, <https://orcid.org/0000-0003-4837-2332>

**Dmitry V. Tolkin**, Leading Engineer, GIPROBIOSINTEZ (10, Testovskaya ul., Moscow, 123112, Russia). E-mail: [tolkin.d@gibios.ru](mailto:tolkin.d@gibios.ru). <https://orcid.org/0009-0002-4415-6683>

**Vladimir V. Kochetkov**, Technician-Technologist, GIPROBIOSINTEZ (10, Testovskaya ul., Moscow, 123112, Russia). E-mail: [vvkochetkov@bk.ru](mailto:vvkochetkov@bk.ru). Scopus Author ID 59376710800, <https://orcid.org/0000-0002-1570-5893>

**Pavel A. Nynkov**, General Manager, GIPROBIOSINTEZ (10, Testovskaya ul., Moscow, 123112, Russia). E-mail: [nyunkov.P@gibios.ru](mailto:nyunkov.P@gibios.ru). Scopus Author ID 58536061400, <https://orcid.org/0000-0002-1232-7460>

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

УДК 617-089.844+544.03

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-6-517-527>

EDN ZWXRLX



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

## Влияние модифицирующих добавок на структуру и свойства биоразлагаемых смесей на основе поли-3-гидроксibuтирата и бутадиен-нитрильного каучука

П.А. Повернов<sup>1</sup>, Л.С. Шибряева<sup>1,2,✉</sup>, С.М. Аншин<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, Российская академия наук, Москва, 119334 Россия

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

<sup>3</sup> Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва, 117997 Россия

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

### Аннотация

**Цели.** Изготовить и исследовать полимерные смесевые материалы на основе поли-3-гидроксibuтирата (ПГБ) микробиологического происхождения и синтетического бутадиен-нитрильного каучука (БНКС) марки БНКС-28. Биоразлагаемость ПГБ предполагает возможность его применения в инвазивных медицинских целях, однако это в значительной степени ограничивается его хрупкостью. В связи с этим, целью данной работы являлось нахождение способов изменения молекулярной структуры композитов на основе ПГБ для придания им достаточных физико-механических характеристик и увеличения их совместимости без нарушения биоразлагаемости.

**Методы.** В работе использовался эластичный материал БНКС-28, а также различные модификаторы (сорбитан олеат, эпоксицированное соевое масло, силоксановый каучук) и дополнительные полимерные компоненты: сополимер этилена и винилацетата и полибутиленадипинаттерефталат. Смесей были получены в пластикордере PL 2200-3 (Брабандер, Россия). Пленки смесей готовили прессованием, выдерживая материал при 180°C под давлением в течение 3 мин с последующей закалкой в холодной воде. Поверхности пленок и пластин смесей изучали с помощью оптического микроскопа Axio Imager Z2m (Carl Zeiss, Германия) с программным обеспечением Axio Vision при увеличении 50× и 200× в отраженном свете. Упруго-прочностные свойства материалов при растяжении измерялись на универсальной разрывной машине Instron 3365 (Instron, Великобритания).

**Результаты.** Установлена роль модификаторов и полимерных добавок в композиции ПГБ–БНКС и их влияние на морфологию, кристалличность и механические характеристики смесей. Введение модификаторов позволило снизить средний размер частиц фазы БНКС в матрице ПГБ на 30–50%, а также изменило их морфологию. Равномерность распределения частиц при этом увеличилась, что позитивно повлияло на механические характеристики систем.

**Выводы.** Показано, что модификаторы меняют морфологию смесей, уменьшают средний размер частиц фазы БНКС на 30–50% и положительно влияют на прочность систем. Полученные композиции ввиду изменения структуры их межфазных слоев и, как следствие, физико-механических характеристик пригодны для применения в репаративной костной и зубной хирургии, а также для создания ранозаживляющих материалов.

### Ключевые слова

полигидроксиалканоаты, костные имплантаты, остеогенез, биodeградируемые полимерные композиционные материалы, остеопластические материалы

Поступила: 06.04.2023

Доработана: 17.09.2024

Принята в печать: 16.10.2024

## Для цитирования

Повернов П.А., Шибряева Л.С., Аншин С.М. Влияние модифицирующих добавок на структуру и свойства биоразлагаемых смесей на основе поли-3-гидроксибутирата и бутадиен-нитрильного каучука. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(6):517–527. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-6-517-527>

## RESEARCH ARTICLE

# Influence of modifying additives on the structure and properties of biodegradable mixtures based on poly-3-hydroxybutyrate and nitrile butadiene rubber

Pavel A. Povernov<sup>1</sup>, Lyudmila S. Shibryaeva<sup>1, 2, ✉</sup>, Sergei M. Anshin<sup>3</sup>

<sup>1</sup> N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119334 Russia

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

<sup>3</sup> Plekhanov Russian University of Economics, Moscow, 117997 Russia

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

## Abstract

**Objectives.** To investigate polymer composite materials based on poly-3-hydroxybutyrate (PHB) of microbiological origin and the synthetic nitrile butadiene rubber NBR-28. The biodegradability of PHB implies the possibility of its use for invasive medical purposes; however, this is significantly limited by its brittleness. The aim of this work was to search for approaches to altering the molecular structure of PHB-based composites, in order to impart them with sufficient physical and mechanical characteristics and increase their compatibility without violating biodegradability.

**Methods.** Reaction mixtures contained the elastic material NBR-28, various modifiers (sorbitan oleate, epoxidized soybean oil, siloxane rubber), and additional polymer components (ethylene–vinyl acetate copolymer and polybutylene adipate terephthalate). The mixtures were prepared in a PL 2200-3 plasticorder (*Brabender*, Russia) by pressing, holding the material at 180°C under pressure for 3 min followed by quenching in cold water. The surfaces of the films and plates of the mixtures were studied using an Axio Imager Z2m optical microscope (*Carl Zeiss*, Germany) with the Axio Vision software at 50× and 200× magnification in reflected light. The mechanical properties of materials under tension were measured using an Instron 3365 universal tensile testing machine (*Instron*, United Kingdom).

**Results.** The role of modifiers and polymer additives in the PHB–NBR-28 composites and their influence on the morphology of mixtures, crystallinity, and mechanical characteristics were established. The introduction of modifiers made it possible to reduce the average particle size of the NBR-28 phase in the PHB matrix by 30–50%, additionally changing their morphology. In this case, the uniformity of particle distribution increased, having a positive effect on the mechanical characteristics of the systems.

**Conclusions.** It was shown that the modifiers change the morphology of mixtures, reduce the average particle size of the NBR phase by 30–50%, and positively affect the strength of the systems. Owing to changes in the structure of their interfacial layers and, as a consequence, physical and mechanical characteristics, the resulting composites render suitable for use in reparative bone and dental surgery, as well as for creating wound healing materials.

## Keywords

polyhydroxyalkanoates, bone implants, osteogenesis, biodegradable polymer composite materials, osteoplastic materials

Submitted: 06.04.2023

Revised: 17.09.2024

Accepted: 16.10.2024

## For citation

Povernov P.A., Shibryaeva L.S., Anshin S.M. Influence of modifying additives on the structure and properties of biodegradable mixtures based on poly-3-hydroxybutyrate and nitrile butadiene rubber. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(6):517–527. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-6-517-527>

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое значение придается исследованиям и разработке материалов, имеющих прикладное применение в медицине, в частности в сфере остеопластики и зубной имплантационной хирургии [1–5]. Активно ведется поиск материалов и композиций, которые обладали бы остеопластическим действием и при этом являлись устойчивыми к бактериальным воздействиям [6–8]. Однако полимерные материалы, пригодные для использования в данной сфере ввиду их высокой степени биоразлагаемости, обладают рядом недостатков, связанных с физико-механическими характеристиками, что требует их модификации.

В литературе описаны некоторые возможные варианты модификации полимеров, такие как гидрофиллизация поверхности полимера с помощью плазмохимической обработки для увеличения адгезионных свойств [9] или модификация путем введения минерального компонента — наноразмерного гидроксиапатита для формирования пористых кальций-фосфатных композитов с регулируемой структурой [10]. Помимо этого, ведутся исследования по синтезу модификаторов специально для биоразлагаемых полимеров на основе полиэфирполиолов — поверхностно активных веществ со сверхразветвленной структурой [11, 12]. Кроме этого, проводятся исследования по созданию волокнистых материалов из поли-3-гидроксibuтирата (ПГБ) с модификаторами на основе металлокомплексов с тетрафенилпорфирином [13, 14].

В данной работе рассматривается модификация ПГБ путем введения в него бутадиен-нитрильного каучука и различных компатибилизаторов и эластификаторов для повышения совместимости композиции, повышения адгезии материала и увеличения его прочности при сохранении требуемой степени биоразлагаемости.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве основного исследуемого полимера был взят ПГБ, синтезированный микробиологическим методом (*Biomer*, Германия) с молекулярной массой  $2.1 \cdot 10^5$  и степенью кристалличности 65%. Для придания эластичности композиции использовался бутадиен-нитрильный каучук марки БНКС-28 АМН (*СК Сибур*, Россия) — синтетический полимер, являющийся продуктом радикальной сополимеризации бутадиена с акрилонитрилом в водной эмульсии.

Далее перечислены компоненты, используемые в качестве модификаторов и компатибилизаторов.

1. Эпоксидированное соевое масло (epoxidized soybean oil, ESO) (*Новохим*, Россия) — выполняет роль пластификатора и термо- и светостабилизатора. ESO позволяет увеличить гибкость готового изделия, не меняя химических свойств, снизить температуру плавления, улучшить его термо- и светостабильность [15].
2. Соплимер этилена и винилацетата (ethylene and vinyl acetate, EVA) (*Руспласт*, Россия). Добавка EVA увеличивает эластичность ПКМ до 15–25% и улучшает физико-механические характеристики. EVA способствует снижению межфазного натяжения между компонентами и увеличению термодинамической совместимости полимера и каучука [16]. Вероятно, введение функционализированного гидроксогруппами сополимера EVA (EVA-F) может дополнительно улучшить взаимодействие компонентов благодаря водородным связям между концевыми гидроксогруппами ПГБ и EVA-F. Функционализацию возможно провести методом щелочного алкоголиза EVA-F в 30% растворе КОН [17, 18].
3. Силиконовый каучук (*Экотек*, Россия) — инертный эластомер, не влияющий на биологические процессы, пригодный для использования в медицинских имплантатах, биосовместимый, гипоаллергенный, химический стабильный компонент, компатибилизатор для смеси в момент пластикации.
4. Полибутиленадипинаттерефталат (ПБАТ, англ. polybutylene adipinate terephthalate, ПБАТ) (*Anhui Juhong Trading Co.*, Китай) — статистический полимер, обладающий неупорядоченной структурой, который не может кристаллизоваться; следовательно, он может придать композиции такие характеристики как высокая гибкость и ударная вязкость, низкая жесткость и модуль упругости, а также широкий диапазон температур плавления. Важно отметить, что это полностью биоразлагаемый полимер [19].
5. Этиленгликолевый эфир олеиновой кислоты PEG-7 (*PCC Exol SA*, Польша) — может послужить в качестве компатибилизатора для ПГБ и БНКС-28 благодаря хорошей совместимости с обоими компонентами согласно литературным данным [20]. При этом PEG-7 является биологически разлагаемым веществом, растворим как в воде, так и в большинстве органических растворителей, что позволяет использовать его при приготовлении композиционных материалов как по высокотемпературной, так и по растворной технологиям. PEG-7 является безопасным и допущен для косвенного контакта с пищевыми продуктами и медикаментами.

В работе изучали образцы исходных полимеров и смесей, содержащих: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 и 90 мас. % БНКС-28 АМН в ПГБ. Кроме этого, были изучены трехкомпонентные смеси на основе ПГБ и БНКС-28 с добавлением модификаторов (ESO, EVA, силиконового каучука, эфира олеиновой кислоты) или дополнительных полимеров (EVA и ПБАТ).

Композиты были изготовлены в пластикордере PL 2200-3 (*Брабендер*, Россия), моделирующем резиносмеситель закрытого типа. Данный прибор имеет широкую вариацию температур и скоростей работы, что позволяет исследовать композиции в широком диапазоне скоростей сдвига. Смешивание композитов для данной работы происходило в течение 5 мин при температуре от 160 до 180°C в зависимости от соотношения компонентов и типа модификатора.

Для образцов с повышенным содержанием каучука смешивание ПГБ и БНКС-28 АМН также проводили на лабораторных вальцах ПД-240 (*GDW*, Германия) с нагревом до 60°C, предварительной пластикацией каучука в течение 10 мин и с последующим введением порошка ПГБ.

Пленки смесей готовили прессованием на лабораторном прессе, выдерживая материал при 180°C под давлением в течение 3 мин с последующей закалкой в холодной воде. Поверхности пленок и пластин смесей изучали с помощью оптического микроскопа Axio Imager Z2m (*Carl Zeiss*, Германия) с программным обеспечением Axio Vision при увеличении 50× и 200× в отраженном свете.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1–6 представлены макрофотографии различных 3х-компонентных смесей с использованием модификаторов при увеличении 50× и 200×.

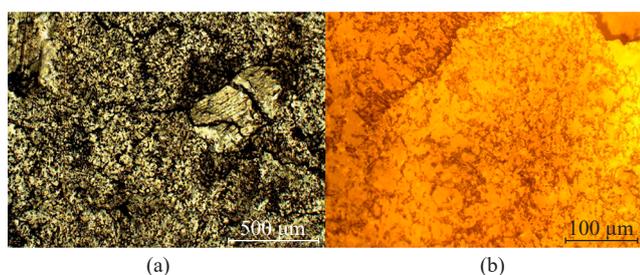
Анализ макрофотографий данных образцов установил, что силиконовый каучук (рис. 1) значительно повлиял на дисперсность частиц БНКС-28, распределенных в фазе ПГБ. Большой размер частиц

негативно влиял на равномерность распределения частиц и мог вносить дифференциацию свойств образца в зависимости от толщины изделия и степени его неровности, а также увеличивать хрупкость состава в связи с нахождением крупных инородных частиц в матрице, служащих центрами роста дефектов и трещин в образце.

Микрофотографии с увеличением 200× показывают, что морфология данных смесей хоть и является гетерогенной, но частицы БНКС-28 (темные вкрапления в матрице) представляют собой мелкодисперсные волокнистые агрегаты, образующие «пучки» и «ленты», в отличие от сферических агрегатов в случае смеси ПГБ–БНКС-28 без использования компатилизатора [21]. При этом размер частиц в случае двухкомпонентной смеси составляет 60–100 мкм, тогда как длина «пучков» БНКС-28 с использованием совмещающего агента достигает 20–40 мкм.

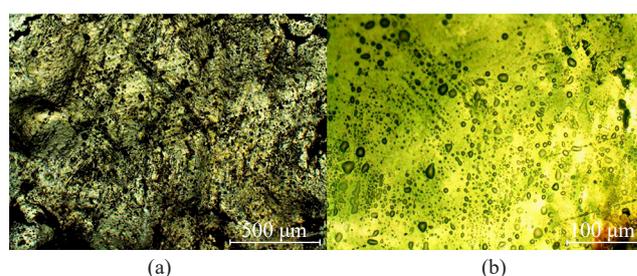
Для увеличения эластичности и биоразлагаемости смесей была изучена возможность использования ПБАТ в качестве компонента на замену каучуку. При смешении ПБАТ с ПГБ в присутствии малых количеств ESO, согласно рис. 2, возможно получить равномерно распределенные диспергированные частицы ПБАТ в матрице ПГБ. В данном случае были получены каплевидные вкрапления ПБАТ размерами от 10 до 30 мкм. При этом, в связи с высокой биоразлагаемостью обоих компонентов [19, 22] можно изменять соотношения компонентов в широком диапазоне, что позволит варьировать параметры скорости разложения и механические характеристики ПКМ под требуемый медицинский случай (зубной имплантат, костный имплантат с малой или большой механической нагрузкой, шовный биоразлагаемый материал и так далее).

Интересной для изучения композицией оказалась трехкомпонентная смесь ПГБ–БНКС-28–ПБАТ с малым содержанием каучука и ПГБ в качестве основного матрицеобразующего компонента (рис. 3). В данном случае, ПБАТ послужил совместителем



**Рис. 1.** ПГБ–БНКС-28 + Si-каучук (90/10% + 3%) с увеличением (а) 50×, (б) 200×

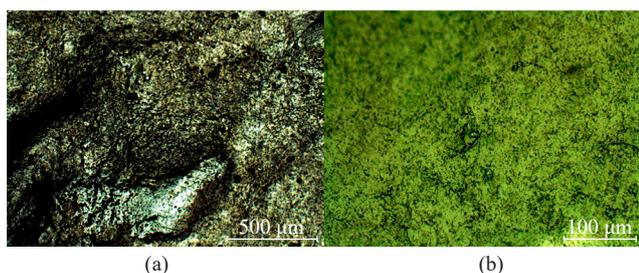
**Fig. 1.** PHB–NBR-28 + siloxane rubber (90/10% + 3%) at (a) 50× and (b) 200× magnification



**Рис. 2.** ПГБ–ПБАТ + ESO (70/30% + 3%) с увеличением (а) 50×, (б) 200×

**Fig. 2.** PHB–PBAT + ESO (70/30% + 3%) at (a) 50× and (b) 200× magnification

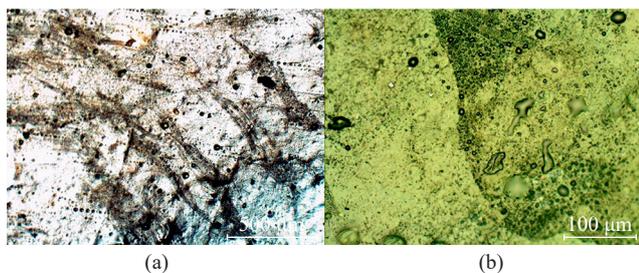
для двух других компонентов, т.к. компатибилизация как ПГБ с ПБАТ, так и БНКС с ПБАТ протекала вполне успешно. Исходя из микрофотографий, в случае с тремя компонентами и ПБАТ, и БНКС оказались равномерно распределены как в матрице ПГБ в целом, так и относительно друг друга. Дисперсность частиц БНКС и ПБАТ в матрице оказалась еще более высокой, чем в случае с Si-каучуком и ESO. Толщина агрегатов не превышала 20 мкм, а длина <40 мкм. Средний расчетный эквивалентный диаметр таких частиц составлял 125 мкм.



**Рис. 3.** ПГБ–БНКС–28–ПБАТ (60/10/30%) с увеличением (a) 50×, (b) 200×

**Fig. 3.** PHB–BNCR–28–PBAT (60/10/30%) at (a) 50× and (b) 200× magnification

Совмещение ПГБ и БНКС-28 с EVA также оказалось относительно успешным (рис. 4), однако остался открытым вопрос биodeградации данных композитов в динамике.

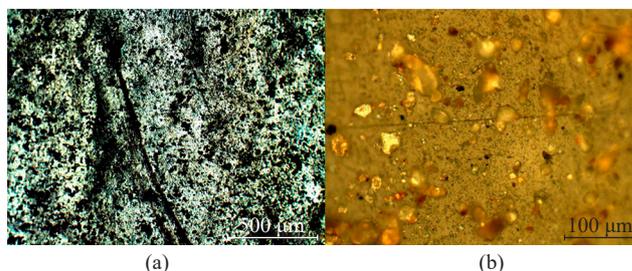


**Рис. 4.** ПГБ–БНКС–28–EVA (60/10/30%) с увеличением (a) 50×, (b) 200×

**Fig. 4.** PHB–BNCR–28–EVA (60/10/30%) at (a) 50× and (b) 200× magnification

Микрофотографии образца с 30 мас. % EVA после биоразложения в почве в течение 1 месяца представлены на рис. 5. Видно, что за данный временной отрезок произошло образование объемных дефектов и полостей в структуре материала, однако на данный момент неизвестно, происходит ли в этой смеси разложение всех компонентов, или основная потеря массы происходит за счет разрушения ПГБ. В данный момент проводятся исследования биodeградации

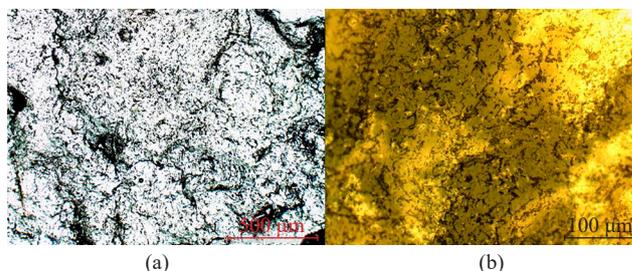
композитов с EVA, на основе которых предварительно можно сделать вывод, что при достаточной степени биоразлагаемости данных композитов использование EVA позволяет улучшить термодинамическую совместимость полимерной матрицы и каучука и снижает межфазное натяжение между ними.



**Рис. 5.** ПГБ–БНКС–28–EVA (60/10/30%); биodeградация в почве — 1 месяц; увеличение (a) 50×, (b) 200×

**Fig. 5.** PHB–BNCR–28–EVA (60/10/30%) after biodegradation in soil for 1 month at (a) 50× and (b) 200× magnification

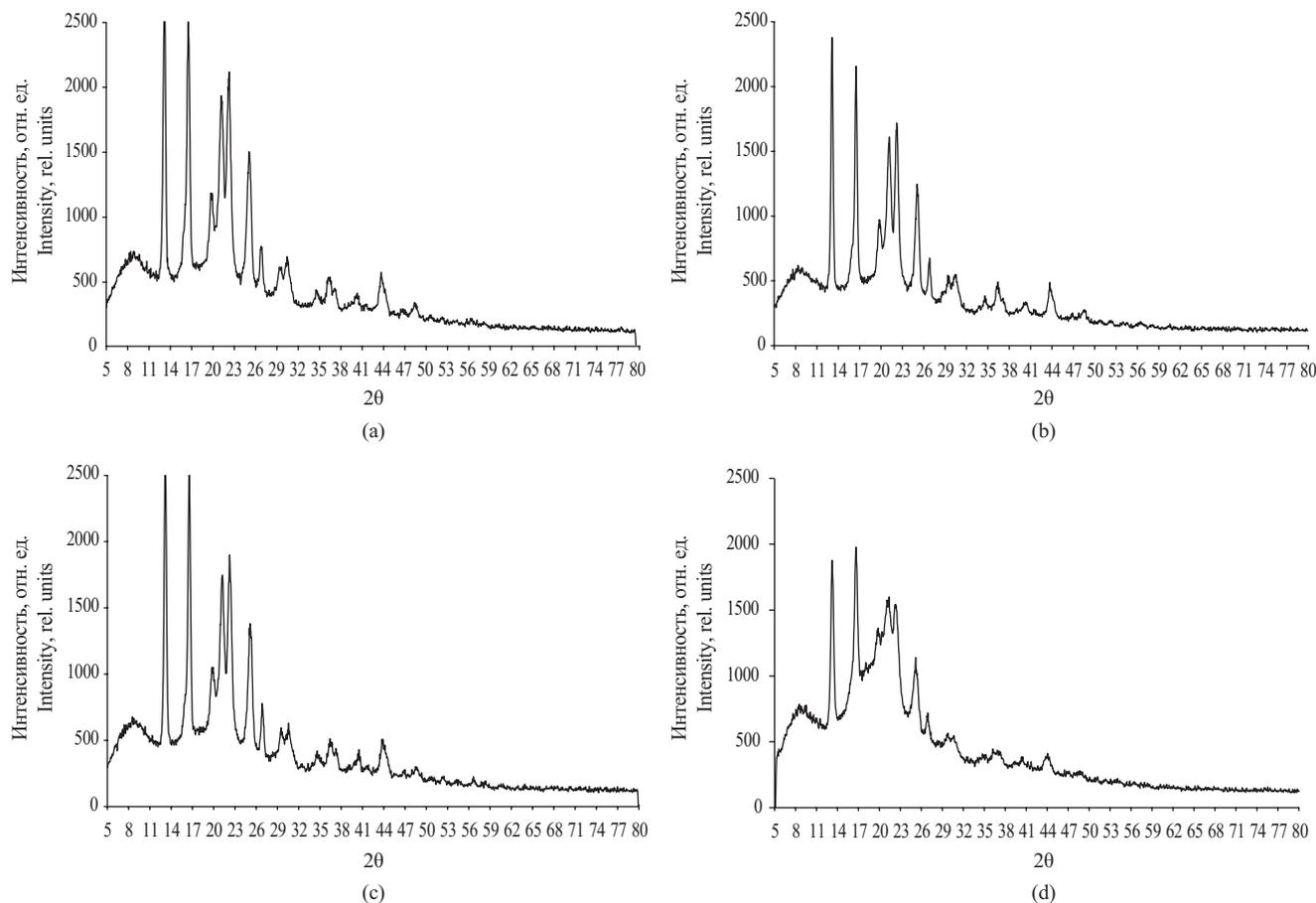
Введение в качестве компатибилизатора PEG-7 (рис. 6), как и в случае с Si-каучуком и ESO, дало ожидаемый эффект диспергирования компонентов друг в друге и облегчило переработку композиции в пластикордере.



**Рис. 6.** ПГБ–БНКС–28 + PEG-7 (90/10% + 3%) с увеличением: (a) 50×, (b) 200×

**Fig. 6.** PHB–BNCR–28 + PEG-7 (90/10% + 3%) at (a) 50× and (b) 200× magnification

Для выявления влияния добавок, взятых в малых количествах (до 3%), на кристаллические и аморфные области и степень кристалличности композиции был проведен рентгенофлуоресцентный анализ образцов (рис. 7а–с) с одинаковым содержанием БНКС-28. При этом статистически было обнаружено, что рассчитанная средняя степень кристалличности для образцов с добавками Si-каучука и PEG-7 составила соответственно 54% и 56%, в то время как для состава без модификатора степень кристалличности была равна 61%. Мы считаем, что уменьшение



**Рис. 7.** РФА-спектры композиции 90% ПГБ–10% БНКС-28: (а) без добавления компатибилизатора; (б) с введением 3% Si-каучука; (с) с введением 3% PEG-7; (д) РФА-спектр композиции 50% ПГБ–50% БНКС-28 без модификатора

**Fig. 7.** X-ray fluorescence spectra of the 90% PHB–10% NBR-28 composite (a) without the addition of a compatibilizer, (b) with the addition of 3% siloxane rubber, and (c) with the addition of 3% PEG-7; (d) X-ray fluorescence spectrum of the 50% PHB–50% NBR-28 composite without a modifier

размеров включений фазы БНКС-28 при введении модификатора приводит к появлению сильных межфазных взаимодействий. Модификаторы ведут себя как зародыши кристаллизации. Рост мелких кристаллитов увеличивает сегментальную подвижность, что приводит к увеличению свободного объема, увеличению пористости и увеличению количества физических зацеплений.

При этом в чистом ПГБ без добавок и каучука степень кристалличности составляла 70%, а наименьшая степень кристалличности для состава ПГБ–БНКС-28 наблюдалась при эквимассовом соотношении компонентов и составила 36% (рис. 7d), что свидетельствует о том, что при введении БНКС-28 в ПГБ происходит изменение фазовой и молекулярной структуры за счет межмолекулярного взаимодействия компонентов. При дальнейшем изучении данных композиций целесообразно применить методы изучения свободной поверхностной энергии и других поверхностных свойств ПКМ согласно методам,

применяющимся для изучения влияния добавок на поверхностные свойства композиций на основе БНКС, описанных в работах [23, 24].

Как известно, основной проблемой биополимера ПГБ является его высокая хрупкость, что делает невозможным его применение в чистом виде для любых биомедицинских целей [25]. В случае с двухкомпонентной системой ПГБ–БНКС большое количество каучука в системе (от 30%) значительно увеличивает эластичность системы, однако резко снижает ее способность к биодegradации и скорость разложения. Предыдущие исследования подтвердили, что содержание БНКС-28 в матрице полимера до 20% оставляет возможность для биодegradации полимера в биологических средах с достаточной скоростью для прорастания клеток и сосудов в матрице полимера и полного разложения до наступления осложнений, связанных с отторжением инородного тела организмом [26]. Поэтому композиции с содержанием БНКС-28 до 20% будут удовлетворять

набору требований для биоразлагаемых изделий медицинского назначения при условии их достаточной эластичности. Введение модификаторов в данном случае помогает увеличить прочностные характеристики за счет лучшего совмещения компонентов и диспергирования частиц фазы в матрице. Кроме того, модификаторы изменяют микроструктуру композиций и могут ускорять процессы биодеградации полимера.

Испытания по определению упругопрочностных свойств при растяжении (ГОСТ 270-75<sup>1</sup>) проведены на универсальной разрывной машине Instron 3365 (*Instron*, Великобритания). Из исследованных композиций выраженными эластическими свойствами обладают все двухкомпонентные составы ПГБ–БНКС-28 с содержанием каучука от 30% и выше, состав ПГБ–БНКС-28–EVA (60/10/30%) и в меньшей мере состав ПГБ–БНКС-28–ПБАТ (60/10/30%). Часть образцов, модифицированных только компатибилизаторами (ESO, Si-каучук) и содержащими 90% ПГБ и до 10% БНКС-28 оказались хрупкими для проведения испытаний такого рода. По всей видимости упрочнение композиции, как и предполагалось, можно провести двумя путями — увеличением содержания БНКС-28 до более, чем 20% при наличии компатибилизатора или введением эластичного полимера в качестве дополнительного компонента, как в случае с системами ПГБ–БНКС-28–ПБАТ

и ПГБ–БНКС-28–EVA. Полученные механические характеристики для данных композиций приведены в таблице.

Заметим, что композиция № 6 (ПГБ–БНКС-28, 10/90%) не является биodeградируемой в достаточной степени и служит лишь для сравнительного анализа, как и композиция № 5 с содержанием БНКС-28 50%. В свою очередь образец № 4 с 30%-ным содержанием БНКС-28 является погранично пригодным для некоторых изделий медицинского назначения, однако степень его биоразлагаемости и возможность усиления деградации с помощью добавок еще предстоит изучить.

Композиции с введенным EVA и ПБАТ показали прочность при разрыве, превышающую прочность композиций № 3 и № 4 с высоким содержанием каучука без дополнительных добавок. При этом, опираясь на данные обзоров [25, 27] по методам упрочнения композиций с ПГБ, сравнительная прочность композиций ПГБ–БНКС-28 и ПГБ–БНКС-28–EVA несколько превышает аналогичные показатели композиций ПГБ с крахмалом, целлюлозой, полимерными наполнителями (сополимером этилена и винилацетата, полилактидом), но ниже показателей волокон, полученных из смесей ПГБ и сверхвысокомолекулярного ПГБ методом холодной вытяжки [28] или волокон из сополимера ПГБ с поли-3-гидроксигексаноатом [29].

**Таблица.** Механические характеристики полимерных композиций

**Table.** Mechanical characteristics of polymer compositions

| № | Смесь<br>Composite  | Относительное удлинение, %<br>Elongation at break, % | Прочность при растяжении, МПа<br>Tensile strength, MPa |
|---|---|--|--|
| 1 | ПГБ–БНКС-28 (90/10%)<br>РНВ–NBR-28 (90/10%)                 | 0–2 (хрупкое разрушение)<br>0–2 (brittle fracture)   | 16 ± 1   |
| 2 | ПГБ–БНКС-28–ПБАТ (60/10/30%)<br>РНВ–NBR-28–PBAT (60/10/30%) | 21 ± 1   | 32 ± 1.5   |
| 3 | ПГБ–БНКС-28–EVA (60/10/30%)<br>РНВ–NBR-28–EVA (60/10/30%)   | 26 ± 1.5   | 37 ± 2   |
| 4 | ПГБ–БНКС-28 (70/30%)<br>РНВ–NBR-28 (70/30%)                 | 33 ± 2   | 33 ± 1.5   |
| 5 | ПГБ–БНКС-28 (50/50%)<br>РНВ–NBR-28 (50/50%)                 | 58 ± 3   | 48 ± 2.5   |
| 6 | ПГБ–БНКС-28 (10/90%)<br>РНВ–NBR-28 (10/90%)                 | 85 ± 4   | 61.5 ± 3   |

<sup>1</sup> ГОСТ 270-75. Межгосударственный стандарт. Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении. М.: Стандартинформ; 2008 г. [GOST 270-75. Interstate Standard. Rubber. Method of the determination elastic and tensile stress-strain properties. Moscow: Standartinform; 2008.]

В настоящее время изучается процесс полной деградации трехкомпонентных составов с EVA и ПБАТ. Согласно результатам биодegradации в течение 100 дней в почве, можно сделать предварительные выводы о постепенном снижении массы образцов и значительной степени прорастания трещин толщиной до 40 и 70 нм в случае EVA и ПБАТ соответственно, а также предположить, что динамика потери массы композиции с течением деградации в случае с EVA и ПБАТ равна или даже превосходит потерю массы композиций ПГБ–БНКС-28 без дополнительных добавок.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе данной работы был подобран оптимальный режим смешения композиции ПГБ–БНКС-28–Модификатор, а также найдены необходимые модификаторы для улучшения совместности компонентов и придания необходимых физико-механических свойств с сохранением требуемой степени биоразлагаемости.

Полное исследование биоразлагаемости компонентов ведется в отдельном исследовании, однако предварительные выводы говорят о достаточной степени биоразлагаемости наиболее перспективных для изучения композиций, а именно, ПГБ–БНКС-28–EVA (60/10/30%) и ПГБ–БНКС-28–ПБАТ (60/10/30%). Что касается композиций с 90%-ным ПГБ, 10%-ным БНКС-28 и добавкой (ESO, Si-каучук), модификатор в размере 1–3% не оказывает негативного влияния на их биоразлагаемость, а композиция с чистым ПГБ и БНКС-28 в соотношении 9 к 1 уже была исследована ранее и является пригодной для использования в биоразлагаемых медицинских изделиях.

Введение модификаторов, как и предполагалось, позволило снизить средний размер частиц фазы БНКС в матрице ПГБ на 30–50% и более, а также изменило их морфологию со сферических частиц размерами 60–100 нм до вытянутых волокон, агрегированных в «пучки» и «ленты» толщиной от 5 до 20 нм и длиной от 10 до 50 нм для различных модификаторов. Равномерность распределения частиц при этом увеличилась, что позитивно повлияло на механические характеристики систем. Однако без введения второго полимера (EVA или ПБАТ) хрупкость систем оставалась достаточно высокой, в связи с чем модификаторы (ESO, Si-каучук) будут интересны в использовании при повышенном содержании БНКС (предположительно от 20% и более).

## Вклад авторов

**Л.С. Шибряева** — концепция и руководство работой, редактирование текста статьи.

**П.А. Повернов** — проведение экспериментов, обсуждение результатов исследования исследования, написание текста статьи.

**С.М. Аншин** — проведение экспериментов, обсуждение результатов исследования исследования.

## Authors' contributions

**L.S. Shibryaeva** — concept and management of the work, editing the text of the article.

**P.A. Povernov** — conducting experiments, discussing the results of the study, and writing the text of the article.

**S.M. Anshin** — conducting experiments, discussing the results of the study.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare no conflicts of interest.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Verma M.L., Kumar S., Jeslin J., Dubey N.K. Microbial Production of Biopolymers with Potential Biotechnological Applications. In: *Biopolymer-Based Formulations*. Elsevier; 2020. P. 105–137. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816897-4.00005-9>
2. Rebelo R., Vila N., Rana S., Figueiro R. Poly Lactic Acid Fibre Based Biodegradable Stents and Their Functionalization Techniques. In: Figueiro R., Rana S. (Eds.). *Natural Fibres: Advances in Science and Technology Towards Industrial Applications*. RILEM Bookseries. 2017;12:331–342. [https://doi.org/10.1007/978-94-017-7515-1\\_25](https://doi.org/10.1007/978-94-017-7515-1_25)
3. Васильев И.Ю., Ананьев В.В., Колпакова В.В., Сарджвеладзе А.С. Разработка технологии получения биоразлагаемых композиций на основе полиэтилена, крахмала и моноглицеридов. *Тонкие химические технологии*. 2020;15(6):44–55. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-6-44-55>

## REFERENCES

1. Verma M.L., Kumar S., Jeslin J., Dubey N.K. Microbial Production of Biopolymers with Potential Biotechnological Applications. In: *Biopolymer-Based Formulations*. Elsevier; 2020. P. 105–137. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816897-4.00005-9>
2. Rebelo R., Vila N., Rana S., Figueiro R. Poly Lactic Acid Fibre Based Biodegradable Stents and Their Functionalization Techniques. In: Figueiro R., Rana S. (Eds.). *Natural Fibres: Advances in Science and Technology Towards Industrial Applications*. RILEM Bookseries. 2017;12:331–342. [https://doi.org/10.1007/978-94-017-7515-1\\_25](https://doi.org/10.1007/978-94-017-7515-1_25)
3. Vasilyev I.Yu., Ananyev V.V., Kolpakova V.V., Sardzhveladze A.S. Development of technology for producing biodegradable hybrid composites based on polyethylene, starch, and monoglycerides. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2020;15(6):44–55. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-6-44-55>

4. Васильев И.Ю., Ананьев В.В., Чернов М.Е. Биоразлагаемые упаковочные материалы на основе полиэтилена низкой плотности, крахмала и моноглицеридов. *Тонкие химические технологии*. 2022;17(3):231–241. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-3-231-241>
5. Гомзяк В.И., Демина В.А., Разуваева Е.В., Седуш Н.Г., Чвалун С.Н. Биоразлагаемые полимерные материалы для медицины: от импланта к органу. *Тонкие химические технологии*. 2017;12(5):5–20. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2017-12-5-5-20>
6. 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>
7. Гомзяк В.И., Пучков А.А., Артамонова Н.Е., Поляков Д.К., Симакова Г.А., Грицкова И.А., Чвалун С.Н. Физико-химические свойства биоразлагаемого сверхразветвленного полиэфирполиола на основе 2,2-бис(метил)пропионовой кислоты. *Тонкие химические технологии*. 2018;13(4):67–73. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2018-13-4-67-73>
8. Гордиенко М.Г., Сомов Т.Н., Юсупова Ю.С., Чупикова Н.И., Меньшутина 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.
9. Luque-Agudo V., Hierro-Oliva M., Gallardo-Moreno A.M., González-Martín M.L. Effect of plasma treatment on the surface properties of polylactic acid films. *Polym. Test.* 2021;96:107097. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107097>
10. Горшенёв В.Н., Зиангирова М.Ю., Колесов В.В., Краснопольская Л.М., Просвирин А.А., Телешев А.Т. Новые аддитивные технологии формирования сложных костных структур для медико-биологических применений. *РЭНСИТ*. 2019;11(3):369–390. <https://doi.org/10.17725/rensit.2019.11.369>
11. Gomzyak V.I., Artamonova N.E., Kovtun I.D., Kamyshinsky R.A., Gritskova I.A., Chvalun S.N. Heterophase Polymerization of Styrene in the Presence of Boltorn Polyester Polyol. *Polym. Sci. Ser. B*. 2020;62(1):22–29. <https://doi.org/10.1134/S156009041905004X>
12. Седуш Н.Г., Кадина Ю.А., Разуваева Е.В., Пучков А.А., Широкова Е.М., Гомзяк В.И., Калинин К.Т., Кулебякина А.И., Чвалун С.Н. Наносомальные лекарственные формы на основе биоразлагаемых сополимеров лактида с различной молекулярной структурой и архитектурой. *Российские нанотехнологии*. 2021;16(4):462–481. <https://doi.org/10.1134/S1992722321040117>
13. Карпова С.Г., Ольхов А.А., Кривандин А.В., Шаталова О.В., Лобанов А.В., Попов А.А., Иорданский А.Л. Влияние комплекса цинк–порфирин на структуру и свойства ультратонких волокон поли(3-гидроксibuтирата). *Высокомолекул. соединения. Сер. А*. 2019;61(1):67–81. <https://doi.org/10.1134/S2308112019010164>
14. Карпова С.Г., Ольхов А.А., Жулькина А.Л., Попов А.А., Иорданский А.Л. Нетканые материалы на основе ультратонких волокон поли(3-гидроксibuтирата) с комплексом хлорид олова–порфирин, полученных электроформованием. *Высокомолекул. соединения. Сер. А*. 2021;63(4):249–262. <https://doi.org/10.31857/S2308112021040040>
15. Pour-Esmail S., Sharifi-Sanjani N., Khoee S., Taheri-Qazvini N. Biocompatible chemical network of  $\alpha$ -cellulose-ESBO (epoxidized soybean oil) scaffold for tissue engineering application. *Carbohydr. Polym.* 2020;241:116322. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116322>
4. Vasilyev I.Yu., Ananyev V.V., Chernov M.E. Biodegradable packaging materials based on low density polyethylene, starch and monoglycerides. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2022;17(3):231–241. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-3-231-241>
5. Gomzyak V.I., Demina V.A., Razuvaeva E.V., Sedush N.G., Chvalun S.N. Biodegradable polymer materials for medical applications: From implants to organs. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2017;12(5):5–20 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2017-12-5-5-20>
6. 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. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-1-36-54>
7. Gomzyak V.I., Puchkov A.A., Artamonova N.E., Polyakov D.K., Simakova G.A., Gritskova I.A., Chvalun S.N. Physico-chemical properties of biodegradable hyperbranched polyester polyol based on 2,2-bis(methyl)propionic acid. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2018;13(4):67–73 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2018-13-4-67-73>
8. 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. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2015;10(5):66–76 (in Russ.).
9. Luque-Agudo V., Hierro-Oliva M., Gallardo-Moreno A.M., González-Martín M.L. Effect of plasma treatment on the surface properties of polylactic acid films. *Polym. Test.* 2021;96:107097. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107097>
10. Gorshenyov V.N., Ziangurova M.Yu., Kolesov V.V., Krasnopolskaya L.M., Prosvirin A.A., Teleshev A.T. New additive technologies for forming complex bone structures for medical and biological applications. *RENSIT*. 2019;11(3):369–390. (in Russ.). <https://doi.org/10.17725/rensit.2019.11.369>
11. Gomzyak V.I., Artamonova N.E., Kovtun I.D., Kamyshinsky R.A., Gritskova I.A., Chvalun S.N. Heterophase Polymerization of Styrene in the Presence of Boltorn Polyester Polyol. *Polym. Sci. Ser. B*. 2020;62(1):22–29. <https://doi.org/10.1134/S156009041905004X>
12. Sedush N.G., Kadina Yu.A., Razuvaeva E.V., et al. Nanoformulations of Drugs Based on Biodegradable Lactide Copolymers with Various Molecular Structures and Architectures. *Nanotechnol. Rep.* 2021;16(4):421–438. <https://doi.org/10.1134/S2635167621040121> [Original Russian Text: Sedush N.G., Kadina Yu.A., Razuvaeva E.V., Puchkov A.A., Shirokova E.M., Gomzyak V.I., Kalinin K.T., Kulebyakina A.I., Chvalun S.N. Nanosomal dosage forms based on biodegradable lactide copolymers with different molecular structure and architecture. *Rossiiskie Nanotekhnologii*. 2021;16(4):462–481 (in Russ.). <https://doi.org/10.1134/S1992722321040117> ]
13. Karpova S.G., Ol'khov A.A., Krivandin A.V., et al. Effect of zinc–porphyrin complex on the structure and properties of poly(3-hydroxybutyrate) ultrathin fibers. *Polym. Sci. Ser. A*. 2019;61(1):70–84. <https://doi.org/10.1134/S0965545X19010140> [Original Russian Text: Karpova S.G., Ol'khov A.A., Krivandin A.V., Shatalova O.V., Popov A.A., Lobanov A.V., Iordanskii A.L. Effect of zinc–porphyrin complex on the structure and properties of poly(3-hydroxybutyrate) ultrathin fibers. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya. Seriya A*. 2019;61(1):67–81 (in Russ.). <https://doi.org/10.1134/S2308112019010164> ]
14. Karpova S.G., Ol'khov A.A., Zhul'kina A.L., et al. Nonwoven Materials Based on Electrospun Ultrathin Fibers of Poly(3-hydroxybutyrate) and Complex Tin Chloride–Porphyrin. *Polym. Sci. Ser. A*. 2021;63(4):369–381. <https://doi.org/10.1134/S0965545X21040040>

16. Zhang H.-C., Huang J., Zhao P.-F., Lu X. Bio-based ethylene-co-vinyl acetate/poly (lactic acid) thermoplastic vulcanizates with enhanced mechanical strength and shape memory behavior. *Polym. Test.* 2020;87:106537. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106537>
17. Emmanuelle M., Yves C., Nathalie I., Franck E., Laurent G., Philippe F. The Controlled Solvolysis of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymers. *Macromolecules.* 2001;34(17): 5838–5847. <https://doi.org/10.1021/ma0102666>
18. Сухих Е.С., Силантьева М.Э., Лирова Б.И., Суворов А.Л., Надольский А.Л., Тюкова И.С., Суворова А.И. Синтез сополимеров этилена и винилового спирта (ЭВС), их структура и мембранные свойства. В сб.: *Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тезисы докладов XX Российской молодежной научной конференции.* Екатеринбург. 2010. С. 406–408.
19. Zhang J., Hirschberg V., Rodrigue D. Mechanical fatigue of biodegradable polymers: A study on polylactic acid (PLA), polybutylene succinate (PBS) and polybutylene adipate terephthalate (PBAT). *Int. J. Fatigue.* 2022;159(2):106798. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2022.106798>
20. Povernov P.A., Shibryaeva L.S., Lyusova L.R., et al. The Influence of Mixing Conditions on the Morphology of Poly-3-hydroxybutyrate and Nitrile-Butadiene Rubber Polymer Compositions. *Polym. Sci. Ser. D.* 2022;15(4):628–632. <https://doi.org/10.1134/S1995421222040220>
21. Жорина Л.А., Роговина С.З., Прут Э.В., Кузнецова О.П., Грачев А.В., Иванушкина Н.Е., Иорданский А.Л., Берлин А.А. Биоразлагаемые композиции на основе полиэфиров поли-(3-гидроксibuтирата) и полилактида, получаемых из растительного сырья. *Высокомолекул. соединения. Сер. А.* 2020;62(4):263–270. <https://doi.org/10.31857/S2308112020040136>
22. Тарасенко А.Д., Дулина О.А., Буканов А.М. Влияние непolyмерных компонентов резиновой смеси на поверхностные свойства эластомерных композиций. *Тонкие химические технологии.* 2018;13(5):67–72. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2018-13-5-67-72>
23. 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>
24. Yeo J.C.C., Muiruri J.K., Thitsartarn W., Li Z., He C. Recent advances in the development of biodegradable PHB-based toughening materials: Approaches, advantages and applications. *Mater. Sci. Eng.: C.* 2017;92:1092–1116. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.11.006>
25. Повернов П.А., Шибряева Л.С. Научные подходы к разработке материалов на основе композиций из поли-3-гидроксibuтирата и полилактида для костных имплантатов. *Инновации в создании материалов и методов для современной медицины: материалы региональной конференции.* 2020. С. 173–179.
26. 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>
27. Kabe T., Tsuge T., Kasuya K., Takemura A., Hikima T., Takata M., Iwata T. Physical and Structural Effects of Adding Ultrahigh-Molecular-Weight Poly[(R)-3-hydroxybutyrate] to Wild-Type Poly[(R)-3-hydroxybutyrate]. *Macromolecules.* 2012;45(4):1858–1865. <https://doi.org/10.1021/ma202285c>
- [Original Russian Text: Karpova S.G., Ol'khov A.A., Zhul'kina A.L., Popov A.A., Iordanskii A.L. Nonwoven Materials Based on Electrospun Ultrathin Fibers of Poly(3-hydroxybutyrate) and Complex Tin Chloride-Porphyrin. *Высокомолекулярные Соединения. Серия А.* 2021;63(4):249–262 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S2308112021040040> ]
15. Pour-Esmacil S., Sharifi-Sanjani N., Khoee S., Taheri-Qazvini N. Biocompatible chemical network of  $\alpha$ -cellulose-ESBO (epoxidized soybean oil) scaffold for tissue engineering application. *Carbohydr. Polym.* 2020;241:116322. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116322>
16. Zhang H.-C., Huang J., Zhao P.-F., Lu X. Bio-based ethylene-co-vinyl acetate/poly (lactic acid) thermoplastic vulcanizates with enhanced mechanical strength and shape memory behavior. *Polym. Test.* 2020;87:106537. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106537>
17. Emmanuelle M., Yves C., Nathalie I., Franck E., Laurent G., Philippe F. The Controlled Solvolysis of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymers. *Macromolecules.* 2001;34(17): 5838–5847. <https://doi.org/10.1021/ma0102666>
18. Sukhikh E.S., Silant'eva M.E., Lirova B.I., Suvorov A.L., Nadol'skii A.L., Tyukova I.S., Suvorova A.I. Synthesis of copolymers of ethylene and vinyl alcohol (EVA), their structure and membrane properties. In: *Problems of Theoretical and Experimental Chemistry: Abstracts of reports of the 20th Russian Youth Scientific Conference.* Yekaterinburg: 2010. P. 406–408 (in Russ.).
19. Zhang J., Hirschberg V., Rodrigue D. Mechanical fatigue of biodegradable polymers: A study on polylactic acid (PLA), polybutylene succinate (PBS) and polybutylene adipate terephthalate (PBAT). *Int. J. Fatigue.* 2022;159(2):106798. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2022.106798>
20. Povernov P.A., Shibryaeva L.S., Lyusova L.R., et al. The Influence of Mixing Conditions on the Morphology of Poly-3-hydroxybutyrate and Nitrile-Butadiene Rubber Polymer Compositions. *Polym. Sci. Ser. D.* 2022;15(4):628–632. <https://doi.org/10.1134/S1995421222040220>
21. Zhorina L.A., Rogovina S.Z., Prut E.V., et al. Biodegradable compositions based on poly-(3-hydroxybutyrate) and polylactide polyesters obtained from vegetable raw materials. *Polym. Sci. Ser. A.* 2020;62(4):361–367. <https://doi.org/10.1134/S0965545X20040136>
- [Original Russian Text: Zhorina L.A., Rogovina S.Z., Prut E.V., Kuznetsova O.P., Grachev A.V., Ivanushkina N.E., Iordanskii A.L., Berlin A.A. Biodegradable compositions based on poly-(3-hydroxybutyrate) and polylactide polyesters obtained from vegetable raw materials. *Высокомолекулярные Соединения. Серия А.* 2020;62(4):263–270 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S2308112020040136> ]
22. Tarasenko A.D., Dulina O.A., Bukanov A.M. The effect of non-polymeric components of a rubber mixture on surface properties of elastomer compositions. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2018;13(5):67–72 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2018-13-5-67-72>
23. 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. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-2-152-163>
24. Yeo J.C.C., Muiruri J.K., Thitsartarn W., Li Z., He C. Recent advances in the development of biodegradable PHB-based toughening materials: Approaches, advantages and applications. *Mater. Sci. Eng.: C.* 2017;92:1092–1116. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.11.006>

28. Kabe T., Hongo C., Tanaka T., Hikima T., Takata M., Iwata T. High tensile strength fiber of poly[(R)-3-hydroxybutyrate-co-(R)-3-hydroxyhexanoate] processed by two-step drawing with intermediate annealing. *J. Appl. Polym. Sci.* 2014;132(2):41258. <https://doi.org/10.1002/app.41258>
25. Povernov P.A., Shibryaeva L.S. Scientific approaches to the development of materials based on compositions of poly-3-hydroxybutyrate and polylactide for bone implants. In: *Innovatsii v sozdanii materialov i metodov dlya sovremennoi meditsiny (Innovations in the Creation of Materials and Methods for Modern Medicine): Proceedings of the regional conference.* 2020. P. 173–179 (in Russ.).
26. 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. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-6-514-536>
27. Kabe T., Tsuge T., Kasuya K., Takemura A., Hikima T., Takata M., Iwata T. Physical and Structural Effects of Adding Ultrahigh-Molecular-Weight Poly[(R)-3-hydroxybutyrate] to Wild-Type Poly[(R)-3-hydroxybutyrate]. *Macromolecules.* 2012;45(4):1858–1865. <https://doi.org/10.1021/ma202285c>
28. Kabe T., Hongo C., Tanaka T., Hikima T., Takata M., Iwata T. High tensile strength fiber of poly[(R)-3-hydroxybutyrate-co-(R)-3-hydroxyhexanoate] processed by two-step drawing with intermediate annealing. *J. Appl. Polym. Sci.* 2014;132(2):41258. <https://doi.org/10.1002/app.41258>

## Об авторах

**Повернов Павел Алексеевич**, аспирант, младший научный сотрудник, лаборатория физико-химии композиций природных и синтетических полимеров, ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, Российская академия наук (199334, Россия, Москва, ул. Косыгина, д. 4). E-mail: pav3444@yandex.ru. Scopus Author ID 57210264564, ResearcherID ABC-5732-2021, SPIN-код РИНЦ 1408-2867, <https://orcid.org/0000-0003-3017-4397>

**Шибряева Людмила Сергеевна**, д.х.н., профессор, ведущий научный сотрудник, лаборатория физико-химии композиций природных и синтетических полимеров, ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, Российская академия наук (199334, Россия, Москва, ул. Косыгина, д. 4); профессор, кафедра химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: lyudmila.shibryaeva@yandex.ru. Scopus Author ID 7003539026, ResearcherID A-7634-2014, SPIN-код РИНЦ 3664-7997, <https://orcid.org/0000-0001-6805-4492>

**Аншин Сергей Михайлович**, младший научный сотрудник, кафедра химии инновационных материалов и технологий, ФГБОУ ВО «Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова» (115054, Россия, Москва, Стремянный переулок, д. 36). E-mail: asm51@bk.ru

## About the authors

**Pavel A. Povernov**, Postgraduate Student, Junior Researcher, Laboratory of Physico-Chemistry of Compositions of Synthetic and Natural Polymers, N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences (4, Kosygina ul., Moscow, 119334, Russia). E-mail: pav3444@yandex.ru. Scopus Author ID 57210264564, ResearcherID ABC-5732-2021, RSCI SPIN-code 1408-2867, <https://orcid.org/0000-0003-3017-4397>

**Lyudmila S. Shibryaeva**, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Leading Researcher, Laboratory of Physico-Chemistry of Compositions of Synthetic and Natural Polymers, N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences (4, Kosygina ul., Moscow, 119334, Russia); Professor, F.F. Koshelev Department of Chemistry and Technology of Processing of Elastomers, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia). E-mail: lyudmila.shibryaeva@yandex.ru. Scopus Author ID 7003539026, ResearcherID A-7634-2014, RSCI SPIN-code 3664-7997, <https://orcid.org/0000-0001-6805-4492>

**Sergey M. Anshin**, Junior Researcher, Department of Chemistry of Innovative Materials and Technologies, Plekhanov Russian University of Economics (36, Stremyanni per., Moscow, 115054, Russia). E-mail: asm51@bk.ru

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

УДК 678

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-6-528-535>

EDN UMETEK



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

## Осцилляционная реометрия процесса отверждения эпоксидных связующих, модифицированных полиэфиримидом

С.В. Полунин<sup>1</sup>, К.А. Атамас<sup>1</sup>, И.Ю. Горбунова<sup>1</sup>, П.А. Морозова<sup>1</sup>, К.М. Мараховский<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, 125047 Россия

<sup>2</sup> Межотраслевой институт переработки пластмасс – НПО «Пластик», Москва, 121059 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: [mcnion@gmail.com](mailto:mcnion@gmail.com)

### Аннотация

**Цели.** Определение влияния полиэфиримида на процесс отверждения эпоксидных связующих.

**Методы.** Методом осцилляционной реометрии фиксировали зависимость модуля накопления и модуля потерь эпоксидных систем от времени отверждения на приборе MCR 302 фирмы Anton Paar с частотой колебаний 1 Гц и амплитудой, соответствующей области линейной вязкоупругости, при трех температурах 160, 170 и 180°C. По полученным зависимостям определяли точку кроссовера при равенстве составляющих комплексного модуля упругости.

**Результаты.** Установлено влияние полиэфиримида на процесс отверждения эпоксидных связующих при содержании термопласта от 5 до 20 мас. ч. на 100 мас. ч. эпоксидного олигомера при трех температурах. Для системы, модифицированной 20 мас. ч. полиэфиримида, зафиксировано фазовое разделение в процессе сшивания. В системах, содержащих 10 и 20 мас. ч. полиэфиримида, предельное значение модуля упругости оказывается выше при 170°C, чем при 180°C.

**Выводы.** Введение полиэфиримида в эпоксидные связующие в количестве 5–20 мас. ч. увеличивает время достижения точки кроссовера. При этом наиболее сильно замедляется процесс отверждения для системы, содержащей 10 мас. ч. термопласта, время достижения точки кроссовера которой оказывается наибольшим при всех трех температурах эксперимента.

### Ключевые слова

осцилляционная реометрия, точка кроссовера, эпоксидный олигомер, полиэфиримид, разделение фаз

**Поступила:** 15.07.2024

**Доработана:** 10.09.2024

**Принята в печать:** 18.10.2024

### Для цитирования

Полунин С.В., Атамас К.А., Горбунова И.Ю., Морозова П.А., Мараховский К.М. Осцилляционная реометрия процесса отверждения эпоксидных связующих, модифицированных полиэфиримидом. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(6):528–535. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-6-528-535>

RESEARCH ARTICLE

# Oscillation rheometry of curing process of epoxy binders modified with polyetherimide

Stepan V. Polunin<sup>1</sup>, Kirill A. Atamas<sup>1</sup>, Irina Yu. Gorbunova<sup>1</sup>, Polina A. Morozova<sup>1</sup>, Konstantin M. Marakhovsky<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047 Russia

<sup>2</sup> MIPP – NPO “Plastik,” Moscow, 121059 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: mcnion@gmail.com

## Abstract

**Objectives.** The aim of this study is to ascertain the influence of polyetherimide on the curing process of epoxy binders.

**Methods.** The storage modulus and loss modulus of epoxyamine systems were measured as a function of curing time on the Anton Paar MCR 302 rheometer. The experiments were carried out at an oscillation frequency of 1 Hz, with an amplitude aligned with the linear viscoelasticity region, and across a range of temperatures (160, 170, and 180°C). The crossover point was determined when the components of the complex modulus of elasticity are equal according to the obtained dependencies.

**Results.** The influence of polyetherimide on the curing process of epoxyamine binders was investigated at a thermoplastic content of 5 to 20 pts. wt at three temperatures. In a system modified with 20 pts. wt of polyetherimide, phase separation was observed during the curing process. In systems modified with 10 and 20 pts. wt of polyetherimide, the limiting value of the modulus of elasticity was observed to be higher at 170°C than at 180°C.

**Conclusions.** The modification of epoxyamine binders with thermoplastic in an amount of 5–20 pts. wt has been observed to extend the time required to reach the crossover point. Furthermore, the curing process markedly slows down in the system comprising 10 pts. wt of thermoplastic content, in which it takes the longest time to reach the crossover point at all three experimental temperatures.

## Keywords

oscillation rheometry, crossover point, epoxy oligomer, polyetherimide, phase separation

Submitted: 15.07.2024

Revised: 10.09.2024

Accepted: 18.10.2024

## For citation

Polunin S.V., Atamas K.A., Gorbunova I.Yu., Morozova P.A., Marakhovsky K.M. Oscillation rheometry of curing process of epoxy binders modified with polyetherimide. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(6):528–535. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-6-528-535>

## ВВЕДЕНИЕ

Эпоксидные смолы используются в качестве связующих в армированных пластиках во многих отраслях промышленности. Достоинствами данного класса соединений являются хорошая адгезия, высокие диэлектрические свойства, низкая усадка при отверждении, химическая стойкость [1]. Используя отвердители горячего отверждения, можно достичь относительно высокой теплостойкости эпоксидных полимеров, однако недостатком данных материалов является низкая трещиностойкость и ударная вязкость, что ограничивает их сферу применения.

Повысить стойкость эпоксидных полимеров к хрупкому разрушению можно путем модификации их термопластами [2–4]. По сравнению с модификацией каучуками и активными разбавителями данный

способ имеет преимущество в том, что не происходит снижения температуры стеклования отвержденного эпоксидного олигомера [5, 6].

Изначально совместимая система эпоксидного олигомера и термопласта в большинстве случаев претерпевает фазовый распад в процессе отверждения ввиду увеличения молекулярной массы сшитого полимера, а образование новой структуры способствует повышению физико-механических свойств [7]. При этом образуются различные типы структур в отвержденных полимерах [8]. В работе [9] продемонстрированы примеры протяженных структур с прямой и обратной “матрицей-дисперсией”, где дисперсионной средой является реактопласт и термопласт соответственно.

Введение термопластов в эпоксидные олигомеры существенно меняет их свойства, в том числе вязкость, в связи с чем интересно исследовать

процесс отверждения модифицированных систем. Для измерения вязкости и определения времени гелеобразования можно использовать ротационную или осцилляционную реометрию [10]. В ходе последней фиксируются зависимости двух составляющих комплексного модуля ( $|G^*|$ ): модуля накопления  $G'$  и модуля потерь  $G''$  от времени. Момент пересечения значений этих параметров, именуемый точкой кроссовера, ассоциируется в литературе с гелеобразованием в системе [11]. В эпоксидных связующих, модифицированных термопластами, выделение фазы, обогащенной более вязким компонентом, происходит до гелеобразования. Поэтому методами ротационной или осцилляционной реометрии иногда удается зафиксировать момент фазового разделения — ему соответствуют характерные изломы на зависимостях сдвиговой вязкости или модуля потерь от времени отверждения [12].

Ранее исследовали процесс отверждения эпоксидного олигомера, модифицированного кардовым сополимером полисульфона ПСФФ-70К, методом ротационной реометрии в режиме постоянного сдвига [13]. Для системы, содержащей 10 мас. ч. термопласта, на 30-й минуте при температуре эксперимента 180°C происходит некоторое снижение сдвиговой вязкости, что говорит о фазовом разделении в процессе структурирования. Интересно, что для модифицированного 5 мас. ч. ПСФФ-70К связующего зафиксировано наибольшее время гелеобразования по сравнению с немодифицированным связующим, что, вероятно, может быть связано с тем, что при таком содержании модификатора не происходит фазового разделения смеси.

Модифицирование эпоксидного олигомера полиэфиримидом (ПЭИ) изучали также в работе [14]. На инфракрасных спектрах отвержденного эпоксидного полимера, содержащего 2% по массе ПЭИ, авторы наблюдали смещение в сторону меньших волновых чисел пика, характерного для гидроксильной группы, которая содержится и в исходном эпоксидиановом олигомере и образуется после реакции эпоксидного цикла с аминогруппой. Это, вероятно, можно объяснить возникновением водородных связей между гидроксильными группами эпоксидного полимера и имидными группами ПЭИ.

Целью данной работы является изучение процесса отверждения эпоксидных связующих, модифицированных ПЭИ.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Связующие готовили на основе эпоксидного олигомера ЭД-20 (ГОСТ 10587-84<sup>1</sup>, Завод им. Я.М. Свердлова, Россия). В качестве термопластичного модификатора использовали ПЭИ марки Ultem 1010 (Sabic, США), который добавляли в ЭД-20 при 160°C в количестве 5, 10, 15 и 20 мас. ч. на 100 мас. ч. эпоксидного олигомера и перемешивали при помощи верхнеприводной мешалки до получения гомогенных растворов при температуре 160–180°C. В качестве отвердителя для связующих использовали 4,4'-диаминодифенилсульфон, на подрисуночных подписях это не указано. Отвердители смешивали в течение 30 мин при 120°C в количестве 30 мас. ч. на 100 мас. ч. ЭД-20, что близко к стехиометрическому соотношению.

Осцилляционную реометрию проводили в измерительной системе плоскость–плоскость с рабочим зазором 1 мм на реометре MCR 302 фирмы Anton Paar (Австрия) при частоте колебаний  $\omega = 1$  Гц и амплитуде, соответствующей области линейной вязкоупругости. Эксперименты проводили при трех различных температурах: 160, 170 и 180°C. Перед экспериментом связующие предварительно разогревали в термощкафу до 130°C, после чего переносили на нижнюю неподвижную плоскость прибора, выставляли зазор и разогревали связующие до температуры измерения. В ходе экспериментов фиксировали зависимости модуля накопления  $G'$  и модуля потерь  $G''$  от времени отверждения.

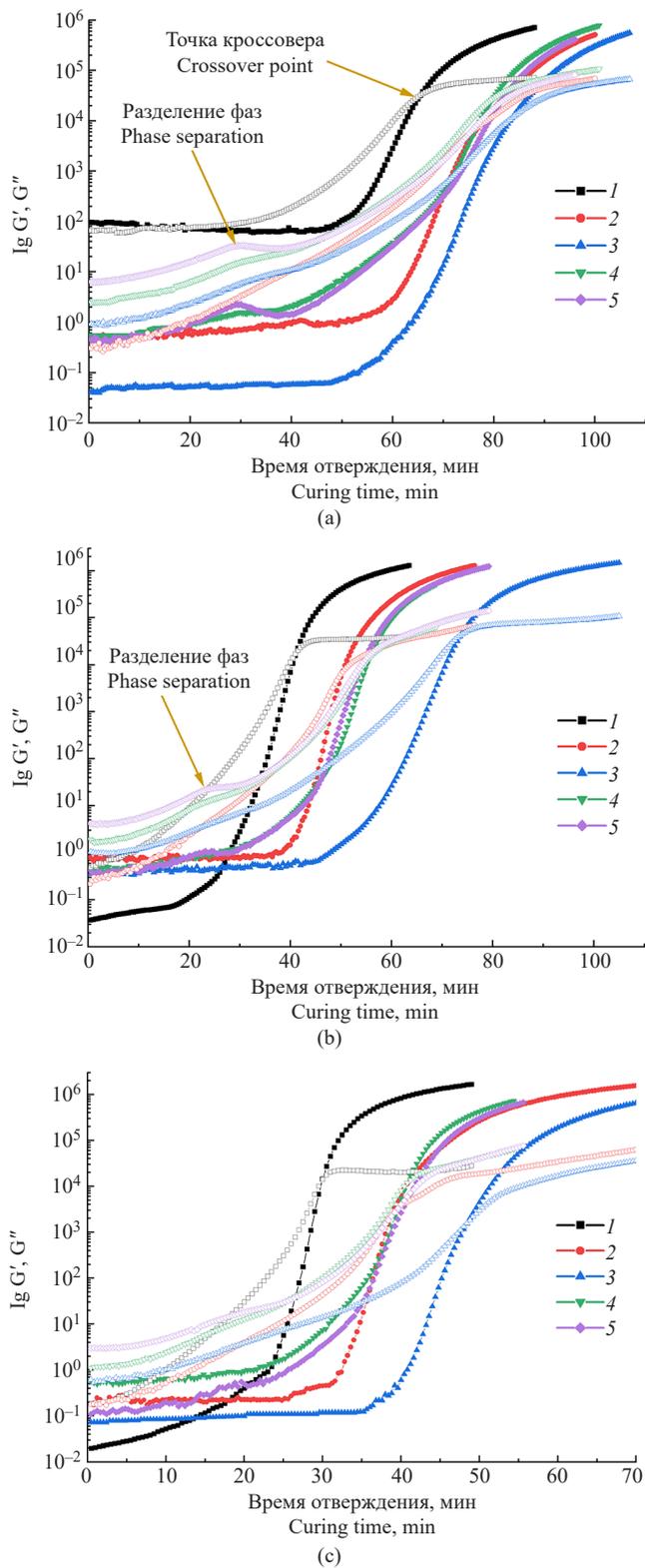
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее в исследованиях было показано, что система эпоксид–ПЭИ совместима до процесса отверждения и характеризуется верхней критической температурой смешения, равной 40°C. Также было установлено, что начальная вязкость эпоксидных смол, модифицированных ПЭИ, составляет от 2 до 6 кПа·с при комнатной температуре [15].

На рис. 1 представлены зависимости модуля накопления и модуля потерь от времени отверждения эпоксидных связующих в полулогарифмических координатах при трех температурах.

На начальном этапе процесса отверждения модуль потерь  $G''$  оказывается выше, чем модуль накопления  $G'$ , что связано с неспособностью жидкостей запасать энергию при механическом нагружении, однако в процессе отверждения составляющие комплексного

<sup>1</sup> ГОСТ 10587-84. Государственный стандарт Союза ССР. Смолы эпоксидно-диановые неотвержденные. Технические условия. М.: Государственный комитет СССР по управлению качеством продукции и стандартам; 1985 г. [GOST 10587-84. State Standard of the USSR. Uncured epoxy resins. Specifications. Moscow: USSR State Committee for Product Quality Management and Standards; 1985.]



**Рис. 1.** Зависимость модуля накопления  $G'$  (сплошные символы) и модуля потерь  $G''$  (полые символы) от времени отверждения: (1) ЭД-20, (2) ЭД-20+ПЭИ (5 мас. ч.), (3) ЭД-20+ПЭИ (10 мас. ч.), (4) ЭД-20+ПЭИ (15 мас. ч.), (5) ЭД-20+ПЭИ (20 мас. ч.), при 160 (а), 170 (б) и 180°C (с)

**Fig. 1.** Dependence of storage modulus  $G'$  (solid symbols) and loss modulus  $G''$  (hollow symbols) on curing time: (1) ED-20, (2) ED-20+PEI (5 pts. wt), (3) ED-20+PEI (10 pts. wt), (4) ED-20+PEI (15 pts. wt), (5) ED-20+PEI (20 pts. wt), at 160 (a), 170 (b), and 180°C (c)

модуля упругости растут. В определенный момент  $G'$  оказывается выше  $G''$ , и исследуемая система приобретает характеристики твердого тела. Этот момент времени называют точкой кроссовера ( $G' = G''$ ) и ассоциируют с гелеобразованием. Точка кроссовера отвечает моменту появления непрерывной сетки химических связей, которые образуются в процессе отверждения. Время достижения точки кроссовера больше в эпоксидных связующих с термопластичными модификаторами по сравнению с немодифицированной ЭД-20 примерно на 18–33 мин. Это, вероятно, связано с замедлением процесса отверждения, т.е. замедлением образования сетки химических связей в эпоксидном связующем в присутствии ПЭИ, поскольку термопласт разбавляет реакционноспособную систему и повышает ее вязкость, что коррелирует с литературными данными [15]. В таблице ниже приведены рассчитанные по рис. 1 времена достижения точек кроссовера.

**Таблица.** Времена достижения точек кроссовера исследуемых связующих

**Table.** Times of reaching the crossover points of the studied binders

| Образец<br>Sample                                | Время точки кроссовера, мин<br>Time of the crossover point, min |       |       |
|--|---|-------|-------|
|  | 160°C   | 170°C | 180°C |
| ЭД-20<br>ED-20                                   | 66  | 41    | 30    |
| ЭД-20+ПЭИ (5 мас. ч.)<br>ED-20+PEI (5 pts. wt)   | 77  | 50    | 39    |
| ЭД-20+ПЭИ (10 мас. ч.)<br>ED-20+PEI (10 pts. wt) | 84  | 74    | 48    |
| ЭД-20+ПЭИ (15 мас. ч.)<br>ED-20+PEI (15 pts. wt) | 80  | 56    | 41    |
| ЭД-20+ПЭИ (20 мас. ч.)<br>ED-20+PEI (20 pts. wt) | 81  | 55    | 41    |

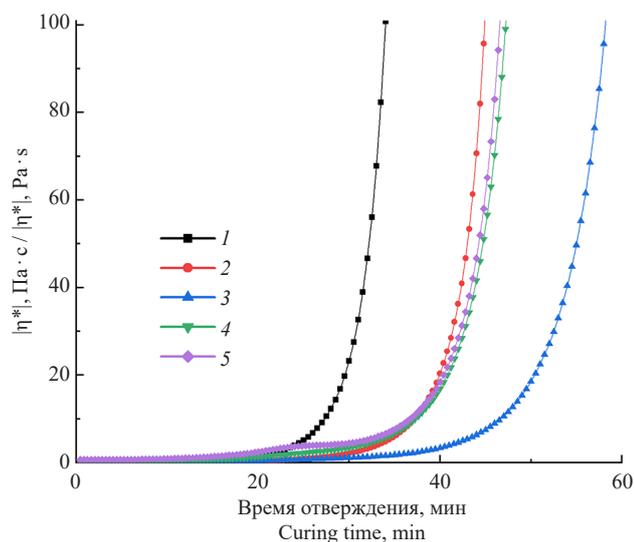
Из рис. 1а и 1б видно, что в системе, содержащей 20 мас. ч. ПЭИ (кривая 5) при 160°C на 29-й минуте (рис. 1а) и при 170°C 23-й минуте эксперимента (рис. 1б) наблюдается снижение значения модуля потерь, который связан с динамической вязкостью следующим соотношением:

$$\eta' = \frac{G''}{\omega},$$

где  $\eta'$  — динамическая вязкость, Па·с;  $G''$  — модуль потерь, Па;  $\omega$  — частота, рад/с. Это значит, что зависимость модуля потерь носит качественно тот же

характер, что и зависимость динамической вязкости при условии постоянства частоты в процессе эксперимента. Следовательно, можно сделать предположение, что снижение значения модуля потерь происходит из-за выделения вязкого компонента — ПЭИ — из реакционной системы в отдельную фазу. В этот момент процесс отверждения перестает быть гомогенным и начинает носить гетерогенный характер. Далее, вследствие продолжающегося процесса отверждения, модуль потерь системы снова нарастает.

Известно, что в технологии армированных пластиков существует понятие о технологическом параметре — жизнеспособности связующего, за который принимают время достижения некоторого уровня вязкости, выше которого связующее уже не способно пропитывать армирующий наполнитель. Часто этот параметр принимают равным  $\approx 100$  Па·с [1, 11]. Из рис. 2 можно сделать вывод, что система, содержащая 10 мас. ч. ПЭИ (кривая синего цвета), обладает повышенной (примерно на 15–27 мин) жизнеспособностью по сравнению с другими исследованными в работе связующими. Это является несомненным преимуществом модифицированного термопластом связующего по сравнению с чистым ЭД-20, т.к. увеличивается «технологическое окно» для переработки материала в изделия из композитов. Следует отметить, что эпоксидные связующие являются ньютоновскими жидкостями при повышенных



**Рис. 2.** Зависимость комплексной вязкости ( $|\eta^*|$ ) от времени отверждения при температуре 170°C:

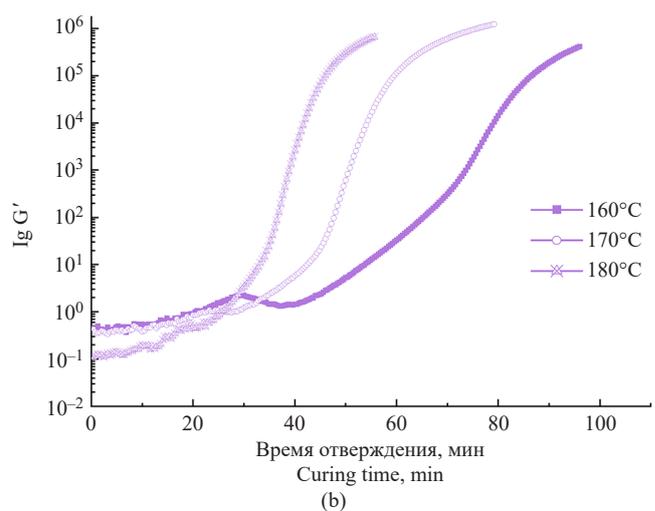
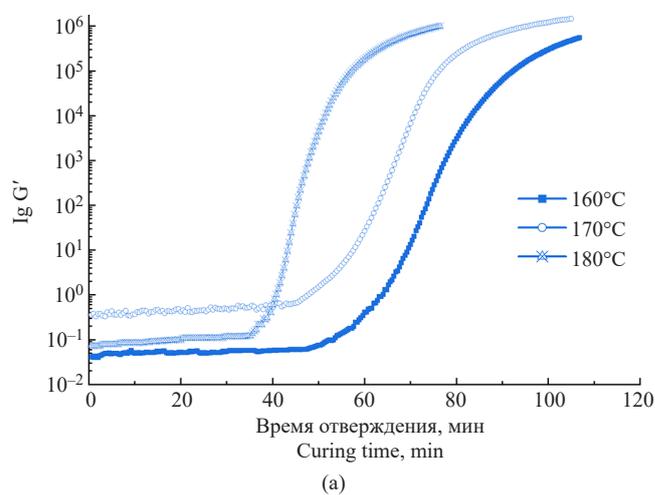
(1) ЭД-20, (2) ЭД-20+ПЭИ (5 мас. ч.), (3) ЭД-20+ПЭИ (10 мас. ч.), (4) ЭД-20+ПЭИ (15 мас. ч.), (5) ЭД-20+ПЭИ (20 мас. ч.)

**Fig. 2.** Dependence of complex viscosity ( $|\eta^*|$ ) on curing time at 170°C: (1) ED-20, (2) ED-20+PEI (5 pts. wt), (3) ED-20+PEI (10 pts. wt), (4) ED-20+PEI (15 pts. wt), (5) ED-20+PEI (20 pts. wt)

температурах [15, 16], поэтому комплексную вязкость можно справедливо принять за эффективную, основываясь на правиле Кокса–Мерца.

Чем больше температура, тем интенсивнее протекает процесс отверждения, и следовало бы предположить, что предельное значение модуля накопления окажется выше при 180°C. На практике предельное значение модуля упругости оказывается выше при 170°C, как показано на рис. 3.

Дело в том, что на модуль упругости оказывает влияние температура эксперимента. Известно, что с увеличением температуры модуль упругости снижается, поэтому при 180°C уменьшение предельного значения модуля упругости из-за более высокой температуры превалирует над его повышением вследствие отверждения.



**Рис. 3.** Зависимость модуля накопления ( $G'$ ) от времени отверждения при трех температурах:

(а) ЭД-20+ПЭИ (10 мас. ч.), (б) ЭД-20+ПЭИ (20 мас. ч.)

**Fig. 3.** Dependence of storage modulus ( $G'$ ) on curing time at three temperatures: (a) ED-20+PEI (10 pts. wt), (b) ED-20+PEI (20 pts. wt)

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В исследовании установлено, что добавление термопластичного модификатора к эпоксидному связующему увеличивает время гелеобразования, что обусловлено как замедлением процесса отверждения в присутствии термопласта, поскольку он разбавляет реакционную систему, так и повышением вязкости самого модифицированного связующего по сравнению с немодифицированным. Наибольшая жизнеспособность зафиксирована для системы, модифицированной 10 мас. ч. ПЭИ. Предельное значение модуля упругости оказывается выше при температуре отверждения 170°C, чем при 180°C, что объясняется двойственным влиянием температуры.

### Вклад авторов

**С.В. Полуниин** — проведение экспериментов, обработка полученных данных, обсуждение полученных результатов, участие в редактировании текста статьи.

**К.А. Атамас** — обработка полученных данных, поиск научных публикаций по теме статьи, написание и оформление текста статьи.

**И.Ю. Горбунова** — постановка задачи, планирование экспериментов, анализ и обсуждение результатов, редактирование текста статьи.

**П.А. Морозова** — проведение экспериментов, обсуждение полученных результатов.

**К.М. Маракховский** — планирование экспериментов, обсуждение полученных результатов, участие в редактировании текста статьи.

### Authors' contributions

**S.V. Polunin** — conducting experiments, processing the data obtained, discussing the results obtained, and participating in editing the text of the article.

**K.A. Atamas** — processing the obtained data, literature review on the topic of the article, writing and formatting the text of the article.

**I.Yu. Gorbunova** — research idea, planning experiments, analyzing and discussing the results, and editing the text of the article.

**P.A. Morozova** — conducting experiments and discussing the results obtained.

**K.M. Marakhovsky** — planning experiments, discussing the results obtained, and participating in editing the text of the article.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С., Горбаткина Ю.А., Крыжановский В.К., Куперман А.М., Симонов-Емельянов И.Д., Халиулин В.И., Бунаков В.А. *Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология*. 6-е изд. СПб.: ЦОП «Профессия»; 2024. 712 с. ISBN 978-5-91844-136-5
2. Chen F., Zhang Y., Sun T., Han C.C. Miscibility, Phase Separation and Mechanism of Phase Separation in Epoxy/Thermoplastic Blends. In: Parameswaranpillai J., Hameed N., Pionteck J., Woo E. (Eds.). *Handbook of Epoxy Blends*. Springer; 2017. P. 487–521. [http://doi.org/10.1007/978-3-319-40043-3\\_17](http://doi.org/10.1007/978-3-319-40043-3_17)
3. Chen Z., Luo Z., Huang Z., Cai C., Tusiime R., Li Z., Wang H., Cheng C., Liu Y., Sun Z., Zhang H., Yu J. Synergistic toughen epoxy resin by incorporation of polyetherimide and amino groups grafted MWCNTs. *Composit. Commun.* 2020;21(8):100377. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2020.100377>
4. Sun Z., Xu L., Chen Z., Wang Y., Tusiime R., Cheng C., Zhou S., Liu Y., Yu M., Zhang H. Enhancing the Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Resin via Blending with Thermoplastic Polysulfone. *Polymers*. 2019;11(3):461–478. <https://doi.org/10.3390/polym11030461>
5. Yu G., Wu P. Effect of chemical modified graphene oxide on the phase separation behaviour and properties of an epoxy/polyetherimide binary system. *Polym. Chem.* 2014;5(1):96–104. <https://doi.org/10.1039/C3PY00878A>
6. Бресская А.Д., Трофимов Д.А., Симонов-Емельянов И.Д., Шалгунов С.И., Соколов В.И. Исследование поверхностного натяжения и углов смачивания для создания эффективных полимерных связующих на основе эпоксидных олигомеров с активными разбавителями. *Тонкие химические технологии*. 2020;15(3):47–57. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-3-47-57>

## REFERENCES

1. Kerber M.L., Vinogradov V.M., Golovkin G.S., et al. *Polimernye kompozitsionnye materialy: struktura, svoistva, tekhnologiya (Polymer Composite Materials: Structure, Properties, Technology)*. St. Petersburg: Professiya; 2024. 712 p. (in Russ.). ISBN 978-5-91844-136-5
2. Chen F., Zhang Y., Sun T., Han C.C. Miscibility, Phase Separation and Mechanism of Phase Separation in Epoxy/Thermoplastic Blends. In: Parameswaranpillai J., Hameed N., Pionteck J., Woo E. (Eds.). *Handbook of Epoxy Blends*. Springer; 2017. P. 487–521. [http://doi.org/10.1007/978-3-319-40043-3\\_17](http://doi.org/10.1007/978-3-319-40043-3_17)
3. Chen Z., Luo Z., Huang Z., Cai C., Tusiime R., Li Z., Wang H., Cheng C., Liu Y., Sun Z., Zhang H., Yu J. Synergistic toughen epoxy resin by incorporation of polyetherimide and amino groups grafted MWCNTs. *Composit. Commun.* 2020;21(8):100377. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2020.100377>
4. Sun Z., Xu L., Chen Z., Wang Y., Tusiime R., Cheng C., Zhou S., Liu Y., Yu M., Zhang H. Enhancing the Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Resin via Blending with Thermoplastic Polysulfone. *Polymers*. 2019;11(3):461–478. <https://doi.org/10.3390/polym11030461>
5. Yu G., Wu P. Effect of chemical modified graphene oxide on the phase separation behaviour and properties of an epoxy/polyetherimide binary system. *Polym. Chem.* 2014;5(1):96–104. <https://doi.org/10.1039/C3PY00878A>
6. Bresskaya A.D., Trofimov D.A., Simonov-Emel'yanov I.D., Shalgunov S.I., Sokolov V.I. Investigation of surface tension and contact angles for effective polymer binders based on epoxy oligomers and active diluents. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2020;15(3):47–57. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-3-47-57>

7. Muthalif M., Choe Y. Influence of Maleinized Polybutadiene on Adhesive Strength and Toughness of Epoxy Resins. *Int. J. Polym. Sci.* 2022;2022(1):1–8. <https://doi.org/10.1155/2022/9517467>
8. Deng H., Yuan L., Gu A., Liang G. Facile strategy and mechanism of great toughening epoxy resin using polyethersulfone through controlling phase separation with microwave-assisted thermal curing technique. *J. Appl. Polym. Sci.* 2019;137(8):48394. <http://doi.org/10.1002/app.48394>
9. Shapagin A.V., Budylin N.Yu., Chalykh A.E., Solodilov V.I., Korokhin R.A., Poteryaev A.A. Phase Equilibrium, Morphology, and Physico-Mechanics in Epoxy-Thermoplastic Mixtures with Upper and Lower Critical Solution Temperatures. *Polymers.* 2021;13(1):35–47. <https://doi.org/10.3390/polym13010035>
10. Johnson L.M., Huffman N.D. Rheology of Epoxy/Thermoplastic Blends. In: Parameswaranpillai J., Hameed N., Pionteck J., Woo E. (Eds.). *Handbook of Epoxy Blends*. Springer; 2017. P. 613–648. [http://doi.org/10.1007/978-3-319-40043-3\\_21](http://doi.org/10.1007/978-3-319-40043-3_21)
11. Аринина М.П., Костенко В.А., Горбунова И.Ю., Ильин С.О., Малкин А.Я. Кинетика отверждения эпоксидного олигомера диаминодифенилсульфоном. Реология и калориметрия. *Высокомолекулярные соединения. Серия А.* 2018;60(5):418–425. <https://doi.org/10.1134/S2308112018050012>
12. Cicala G., Mamo A., Latteri A., Recca G. Epoxy/thermoplastic blends: the effect of two different aromatic modifiers. *J. Mater. Des. Appl.* 2011;225(4):316–326. <http://doi.org/10.1177/1464420711411397>
13. Polunin S.V., Gorbunova I.Yu., Kerber M.L., Khokhlova E.V., Kryuchkov I.A., Kravchenko T.P., Studying the Rheokinetics of Curing Processes in Epoxy Amine Binders Modified with Carding Polysulfon. *Polym. Sci. Ser. D.* 2023;16(4):824–829. <http://doi.org/10.1134/S1995421223040275>
14. Lee S.-Y., Kang M.-J., Kim S.-H., Rhee K.-Y., Lee J.-H., Park S.-J. Roles of Small Polyetherimide Moieties on Thermal Stability and Fracture Toughness of Epoxy Blends. *Polymers.* 2021;13(19):3310–3320. <http://doi.org/10.3390/polym13193310>
15. Аринина М.П., Ильин С.О., Макарова В.В., Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Куличихин В.Г. Совместимость и реологические свойства смесей эпоксидианового олигомера с ароматическими полиэфирами. *Высокомолекулярные соединения. Серия А.* 2015;57(2):152–161. <https://doi.org/10.7868/S2308112015020017>
16. Guo Q., Zhu P., Li G., Huang L., Zhang Yu., Lu D., Sun R., Wong C.P. One-pot synthesis of bimodal silica nanospheres and their effects on the rheological and thermal-mechanical properties of silica-epoxy composites. *RSC Adv.* 2015;5(62):50073–50081. <https://doi.org/10.1039/C5RA06914A>
7. Muthalif M., Choe Y. Influence of Maleinized Polybutadiene on Adhesive Strength and Toughness of Epoxy Resins. *Int. J. Polym. Sci.* 2022;2022(1):1–8. <https://doi.org/10.1155/2022/9517467>
8. Deng H., Yuan L., Gu A., Liang G. Facile strategy and mechanism of great toughening epoxy resin using polyethersulfone through controlling phase separation with microwave-assisted thermal curing technique. *J. Appl. Polym. Sci.* 2019;137(8):48394. <http://doi.org/10.1002/app.48394>
9. Shapagin A.V., Budylin N.Yu., Chalykh A.E., Solodilov V.I., Korokhin R.A., Poteryaev A.A. Phase Equilibrium, Morphology, and Physico-Mechanics in Epoxy-Thermoplastic Mixtures with Upper and Lower Critical Solution Temperatures. *Polymers.* 2021;13(1):35–47. <https://doi.org/10.3390/polym13010035>
10. Johnson L.M., Huffman N.D. Rheology of Epoxy/Thermoplastic Blends. In: Parameswaranpillai J., Hameed N., Pionteck J., Woo E. (Eds.). *Handbook of Epoxy Blends*. Springer; 2017. P. 613–648. [http://doi.org/10.1007/978-3-319-40043-3\\_21](http://doi.org/10.1007/978-3-319-40043-3_21)
11. Arinina M.P., Kostenko V.A., Gorbunova I.Yu., et al. Kinetics of curing of epoxy oligomer by diaminodiphenyl Sulfone: Rheology and calorimetry. *Polym. Sci. Ser. A.* 2018;60(5):683–690. <https://doi.org/10.1134/S0965545X18050012> [Original Russian Text: Arinina M.P., Kostenko V.A., Gorbunova I.Yu., Il'in S.O., Malkin A.Ya. Kinetics of curing of epoxy oligomer by diaminodiphenylsulfone. Rheology and calorimetry. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya. Seriya A.* 2018;60(5):418–425 (in Russ.). <https://doi.org/10.1134/S2308112018050012> ]
12. Cicala G., Mamo A., Latteri A., Recca G. Epoxy/thermoplastic blends: the effect of two different aromatic modifiers. *J. Mater. Des. Appl.* 2011;225(4):316–326. <http://doi.org/10.1177/1464420711411397>
13. Polunin S.V., Gorbunova I.Yu., Kerber M.L., Khokhlova E.V., Kryuchkov I.A., Kravchenko T.P., Studying the Rheokinetics of Curing Processes in Epoxy Amine Binders Modified with Carding Polysulfon. *Polym. Sci. Ser. D.* 2023;16(4):824–829. <http://doi.org/10.1134/S1995421223040275>
14. Lee S.-Y., Kang M.-J., Kim S.-H., Rhee K.-Y., Lee J.-H., Park S.-J. Roles of Small Polyetherimide Moieties on Thermal Stability and Fracture Toughness of Epoxy Blends. *Polymers.* 2021;13(19):3310–3320. <http://doi.org/10.3390/polym13193310>
15. Arinina M.P., Ilyin S.O., Makarova V.V., et al. Miscibility and rheological properties of epoxy resin blends with aromatic polyethers. *Polym. Sci. Ser. A.* 2015;57(2):177–185. <https://doi.org/10.1134/S0965545X15020017> [Original Russian Text: Arinina M.P., Ilyin S.O., Makarova V.V., Kulichikhin V.G., Gorbunova I.Y., Kerber M.L. Miscibility and rheological properties of epoxy resin blends with aromatic polyethers. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya. Seriya A.* 2015;57(2):152–161 (in Russ.). <https://doi.org/10.1134/S2308112018050012> ]
16. Guo Q., Zhu P., Li G., Huang L., Zhang Yu., Lu D., Sun R., Wong C.P. One-pot synthesis of bimodal silica nanospheres and their effects on the rheological and thermal-mechanical properties of silica-epoxy composites. *RSC Adv.* 2015;5(62):50073–50081. <https://doi.org/10.1039/C5RA06914A>

## Об авторах

**Полунин Степан Владимирович**, к.х.н., доцент кафедры технологии переработки пластмасс, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» (125047, Россия, Москва, Миусская пл., д. 9). E-mail: mcnion@gmail.com. Scopus Author ID 57214461159, ResearcherID AGU-0493-2022, SPIN-код РИНЦ 8265-8155, <https://orcid.org/0000-0003-1732-9999>

**Атамас Кирилл Андреевич**, магистрант, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» (125047, Россия, Москва, Миусская пл., д. 9). E-mail: atamas.kirillandreich@yandex.ru. SPIN-код РИНЦ 9284-8979, <https://orcid.org/0009-0002-6266-1624>

**Горбунова Ирина Юрьевна**, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой технологии переработки пластмасс, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» (125047, Россия, Москва, Миусская пл., д. 9). E-mail: giy161@yandex.ru. Scopus Author ID 7006042682, ResearcherID D-4732-2014, SPIN-код РИНЦ 6969-3346, <https://orcid.org/0000-0002-0390-9100>

**Морозова Полина Алексеевна**, магистрант, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» (125047, Россия, Москва, Миусская пл., д. 9). E-mail: polinaalex1999@gmail.com. Scopus Author ID 58560493900, SPIN-код РИНЦ 9859-2958, <https://orcid.org/0009-0003-0204-5667>

**Маратовский Константин Маркович**, к.т.н., заведующий лабораторией испытаний полимерного сырья и изделий из пластмасс, АО «Межотраслевой институт переработки пластмасс – НПО «Пластик» (121059, Россия, Москва, Бережковская набережная, д. 20, стр. 10). E-mail: kmara@npoplactic.ru. Scopus Author ID 57210255996, SPIN-код РИНЦ 8367-0770, <https://orcid.org/0009-0004-2210-7076>

## About the authors

**Stepan V. Polunin**, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Plastic Processing Technology, D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology (RSTU) (9, Miusskaya pl., Moscow, 125047, Russia). E-mail: mcnion@gmail.com. Scopus Author ID 57214461159, ResearcherID AGU-0493-2022, RSCI SPIN-code 8265-8155, <https://orcid.org/0000-0003-1732-9999>

**Kirill A. Atamas**, Master Student, D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology (RSTU) (9, Miusskaya pl., Moscow, 125047, Russia). E-mail: atamas.kirillandreich@yandex.ru. RSCI SPIN-code 9284-8979, <https://orcid.org/0009-0002-6266-1624>

**Irina Yu. Gorbunova**, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Department of Plastic Processing Technology, D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology (RSTU) (9, Miusskaya pl., Moscow, 125047, Russia). E-mail: giy161@yandex.ru. Scopus Author ID 7006042682, ResearcherID D-4732-2014, RSCI SPIN-code 6969-3346, <https://orcid.org/0000-0002-0390-9100>

**Polina A. Morozova**, Master Student, D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology (RSTU) (9, Miusskaya pl., Moscow, 125047, Russia). E-mail: polinaalex1999@gmail.com. Scopus Author ID 58560493900, RSCI SPIN-code 9859-2958, <https://orcid.org/0009-0003-0204-5667>

**Konstantin M. Marakhovsky**, Cand. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory for Testing Polymer Raw Materials and Plastic Products, Intersectoral Institute of Plastics Processing – NPO “Plastic” (20–10, Berezhkovskaya nab., Moscow, 121059, Russia). E-mail: kmara@npoplactic.ru. Scopus Author ID 57210255996, RSCI SPIN-code 8367-0770, <https://orcid.org/0009-0004-2210-7076>

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

УДК 678.072:691.175.664:678.7

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-6-536-546>

EDN WISPPK



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

## Исследование влияния сверхвысокомолекулярного полиэтилена и полиэтилена низкого давления на свойства и структуру резин на основе этиленпропилендиенового каучука

М.Д. Соколова<sup>✉</sup>, А.Р. Халдеева, М.Л. Давыдова, А.Ф. Федорова, Н.В. Шадрин

Федеральный исследовательский центр «Якутский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»,  
Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск, 677007 Россия

<sup>✉</sup> Автор для переписки, e-mail: marsokol@mail.ru

### Аннотация

**Цели.** Изучение влияния сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и полиэтилена низкого давления (ПЭНД) на комплекс свойств и структуру резин на основе этиленпропилендиенового каучука марки СКЭПТ-50.

**Методы.** Резиновые смеси изготавливали путем предварительного смешения каучука с СВМПЭ и ПЭНД в камере пластикордера BRABENDER PL 2200-3 (Германия) при температуре 160°C в течение 6 мин и скорости вращения роторов 60 об/мин. Полиэтилены вводили в количестве 5, 10 и 15 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Последующее введение основных ингредиентов резиновой смеси производилось на лабораторных вальцах SYM (Китай) в течение 30 мин при температуре не более 100°C. Вулканизацию образцов проводили в вакуумном гидравлическом прессе Y1000D (Китай) при температуре 185°C в течение 35 мин. Исследование вулканизационных и физико-механических свойств проведено стандартными методами. Исследование надмолекулярной структуры резин проведено с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6840 LV (Япония).

**Результаты.** Показано, что с увеличением содержания ПЭНД и СВМПЭ до 15 мас. ч. твердость резин повышается на 10 и 5 единиц по Шору А соответственно. Коэффициент морозостойкости при –45°C увеличивается, достигая значений 0.229 при введении 10 мас. ч. ПЭНД и 0.260 при введении 15 мас. ч. СВМПЭ. Степень набухания резин в среде тормозной жидкости DOT-4 снижается до 13% у резин с ПЭНД и 19% со СВМПЭ. Исследование стойкости образцов резин к абразивному износу выявило различия в износостойкости в зависимости от вида термопласта: с увеличением содержания ПЭНД объемный износ повышается на 5% и снижается на 45% при увеличении содержания СВМПЭ. Исследования надмолекулярной структуры показали, что при введении СВМПЭ появляются включения разнообразной формы с размерами в пределах 50–100 мкм. Переходная зона между СВМПЭ и каучуком достаточно плавная, трещин и микроразрывов между фазами полимеров, которые могли бы образоваться в процессе низкотемпературного раскалывания, не наблюдается. Это свидетельствует об удовлетворительном межфазном взаимодействии и объясняет повышение стойкости к агрессивной жидкости и абразивному истиранию, а также увеличение коэффициента морозостойкости при растяжении. Образцы резин с ПЭНД по сравнению с исходной резиной имеют более выраженную и рельефную надмолекулярную структуру без видимых включений, что свидетельствует о более равномерном распределении в объеме матрицы за счет высокой текучести расплава ПЭНД.

**Выводы.** Резины, модифицированные СВМПЭ, по сравнению с ПЭНД обладают более высокими показателями износо-, масло- и морозостойкости при сохранении упруго-прочностных показателей. Установлено, что резина, содержащая 15 мас. ч. СВМПЭ, обладает наилучшим комплексом свойств и может быть рекомендована для использования в производстве уплотнительных резинотехнических изделий.

#### Ключевые слова

этиленпропилендиеновый каучук, резина, полиэтилен низкого давления, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, модификация, физико-механические свойства

Поступила: 26.07.2024

Доработана: 09.09.2024

Принята в печать: 18.10.2024

#### Для цитирования

Соколова М.Д., Халдеева А.Р., Давыдова М.Л., Федорова А.Ф., Шадрин Н.В. Исследование влияния сверхвысокомолекулярного полиэтилена и полиэтилена низкого давления на свойства и структуру резин на основе этиленпропилендиенового каучука. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(6):536–546. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-6-536-546>

#### RESEARCH ARTICLE

# Study of the influence of ultra-high molecular weight polyethylene and high-density polyethylene on the properties and structure of ethylene propylene diene monomer rubber

Marina D. Sokolova✉, Anna R. Khaldeeva, Maria L. Davydova, Aitalina F. Fedorova,  
Nikolay V. Shadrinov

Federal Research Center “The Yakut Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,”  
Institute of Oil and Gas Problems SB RAS, Yakutsk, 677007 Russia

✉ Corresponding author; e-mail: marsokol@mail.ru

#### Abstract

**Objectives.** The study set out to examine the impact of pre-mixed ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) and high-density polyethylene (HDPE) on a range of properties and structural characteristics of SKEPT-50 ethylene propylene diene monomer (EPDM) rubber.

**Methods.** The production of rubber mixtures involved the pre-mixing of rubber with UHMWPE and HDPE in a Brabender PL 2200-3 plasti-corder chamber (Germany) at a temperature of 160°C, for a period of 6 min, and with a rotor speed of 60 rpm. The polyethylene constituents were incorporated into the rubber compound at concentrations of 5, 10, and 15 pts. wt. The subsequent introduction of the principal constituents of the rubber mixture was conducted in an SYM laboratory mill (China) for a period of 30 min at a temperature of no more than 100°C. The vulcanization of the samples was conducted in an Y1000D vacuum hydraulic press (China) at a temperature of 185°C for a period of 35 min. The investigation of vulcanization and physical and mechanical properties was conducted in accordance with the established protocols. The analysis of the rubber supramolecular structure was conducted using a JEOL JSM-6840 LV scanning electron microscope (Japan).

**Results.** The results demonstrate that an increase in the proportion of HDPE and UHMWPE to 15 pts. wt leads to a notable enhancement in the hardness of the rubbers by 10 and 5 Shore A units, respectively. The frost resistance coefficient at –45°C demonstrates an increase with the incorporation of 10 pts. wt of HDPE to reach a value of 0.229, and a further increase with the incorporation of 15 pts. wt of UHMWPE to reach a value of 0.260. The degree of swelling of rubbers in a DOT-4 brake fluid environment is observed to decrease to 13% for rubbers with HDPE and 19% with UHMWPE. The degree of swelling of rubbers in the DOT-4 brake fluid environment is observed to decrease to 13% for rubbers with HDPE and 19% with UHMWPE. While an increase in the HDPE content results in a 5% increase in volumetric wear, an increase in the UHMWPE content is associated with a 45% decrease in volumetric wear. The introduction of UHMWPE was observed to result in the formation of inclusions of varying shapes and sizes within a range of 50–100 μm. The transition zone between UHMWPE and rubber is characterized by a smooth surface. No evidence of cracks or micro-tears between the polymer phases, which could potentially form during low-temperature splitting, was observed. This finding indicates the presence of favorable interfacial interactions, which can be linked to the observed enhancements in resistance to aggressive liquids and abrasion, as well as the improved tensile frost resistance coefficient. The supramolecular structure of rubber samples combined with HDPE is more pronounced and exhibits greater relief than that of the original rubber. This is indicative of a more uniform distribution within the matrix volume, which can be attributed to the high fluidity of the HDPE melt.

**Conclusions.** Rubbers modified with UHMWPE, in comparison with HDPE, exhibit enhanced resistance to wear, oil, and frost, while maintaining their elastic and strength properties. It was established that rubber containing 15 pts. wt of UHMWPE exhibits optimal properties and can thus be recommended for use in sealing rubber products.

## Keywords

ethylene propylene diene monomer rubber, rubber, high-density polyethylene, ultra-high molecular weight polyethylene, modification, physical and mechanical properties

Submitted: 26.07.2024

Revised: 09.09.2024

Accepted: 18.10.2024

## For citation

Sokolova M.D., Khaldeeva A.R., Davydova M.L., Fedorova A.F., Shadrinov N.V. Study of the influence of ultra-high molecular weight polyethylene and high-density polyethylene on the properties and structure of ethylene propylene diene monomer rubber. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(6):536–546. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-6-536-546>

## ВВЕДЕНИЕ

Основным направлением в развитии химии и технологии эластомеров в настоящее время остается модификация каучуков и резин различными добавками с целью получения эластомерных материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками и расширения областей их применения. Одним из эффективных способов модификации свойств резин является метод совмещения каучуков с термопластичными полимерами (полиэтиленом, полипропиленом, поливинилхлоридом и т.д.). Перспективность применения термопластичных полимеров в качестве модифицирующих добавок каучуков и резин показана в исследованиях многих авторов [1–4]. Несмотря на это, задача продолжает оставаться актуальной и представляет как научный, так и практический интерес благодаря развитию технологий получения новых видов термопластов и каучуков и возможности получения материалов с заданными свойствами.

Как известно [1, 3], улучшение определенных свойств материалов при модификации достигается при высоком уровне взаимодействия на границе раздела фаз эластомер–наполнитель, т.е. тогда, когда в ней образуется развитый переходный слой. Основным условием образования развитого переходного слоя является совместимость полимеров. Однако найти совместимую пару каучука и полимера, достичь хорошего распределения и уровня взаимодействия на границе раздела фаз двух высокомолекулярных компонентов является весьма трудной задачей.

Благодаря химической стойкости, высокой прочности, работоспособности в широком диапазоне температур, озоно-, тепло-, атмосферо- и морозостойкости, а также доступности на рынке и относительно низкой стоимости [5–8] при разработке морозостойких резин, работоспособных в условиях воздействия агрессивных сред, особый интерес вызывают этиленпропилендиеновые каучуки (СКЭПТ<sup>1</sup>). СКЭПТ представляет собой аморфный и неполярный каучук,

что обеспечивает его некоторое сходство с близкими по полярности и параметрам растворимости термопластичными полиолефинами [7].

В связи с этим, целью работы является изучение влияния сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и полиэтилена низкого давления (ПЭНД) на комплекс свойств и структуру резин на основе этиленпропилендиенового каучука марки СКЭПТ-50. Выбор обусловлен тем, что СВМПЭ имеет меньшую степень кристалличности, отличается большой длиной макромолекул и малой разветвленностью, высокой прочностью, износ-, морозостойкостью, стойкостью к ударным нагрузкам, низким коэффициентом трения [9–11]. В свою очередь, ПЭНД обладает высокой плотностью, твердостью и жесткостью. Важным является то, что плавление ПЭНД и СВМПЭ происходит в том же температурном диапазоне, что и процесс вулканизации СКЭПТ (130–150°C) [1].

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве основы резиновых смесей использовали тройной этиленпропилендиеновый каучук марки СКЭПТ-50 производства ПАО «Уфаоргсинтез» (Россия) с массовыми долями пропиленовых звеньев 42–50% и дициклопентадиеновых звеньев 5.8–7.2% (ТУ 2294-087-05766563-2010). В качестве модифицирующих добавок выбраны СВМПЭ марки GUR 4113 со средневязкостной молекулярной массой  $3.9 \cdot 10^6$  г/моль производства *Celanese* (Германия) и ПЭНД марки 273-83 со средневязкостной молекулярной массой  $0.5 \cdot 10^6$  г/моль производства ПАО «Казаньоргсинтез» (Россия). Полиэтилены вводили в количестве 5, 10 и 15 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Рецептуры резиновых смесей на основе СКЭПТ-50 представлены в табл. 1. Для получения резиновых смесей также использовали следующие ингредиенты: технический углерод марки N550 производства АО «Ивановский техуглерод и резина» (Россия) (CAS № 1333-86-4), оксид цинка производства ООО Челябинский химический завод

<sup>1</sup> СКЭПТ — синтетический каучук этилен-пропиленовый тройной.

**Таблица 1.** Рецептура резиновых смесей на основе СКЭПТ-50

**Table 1.** Formulation of rubber compounds based on SKEPT-50

| № | Ингредиенты<br>Ingredients                    | Мас. ч. на 100 мас. ч. каучука<br>Weight parts per 100 weight parts of rubber |       |       |       |       |       |       |
|---|---|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|   |   | 1   | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     |
| 1 | СКЭПТ-50<br>SKEPT-50                          | 100.0   | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| 2 | ПЭНД 273-83<br>HDPE 273-83                    | –   | 5.0   | –     | 10.0  | –     | 15.0  | –     |
| 3 | СВМПЭ GUR 4113<br>UNHMWPE GUR 4113            | –   | –     | 5.0   | –     | 10.0  | –     | 15.0  |
| 4 | Технический углерод N550<br>Carbon black N550 | 50.0  | 50.0  | 50.0  | 50.0  | 50.0  | 50.0  | 50.0  |
| 5 | Оксид цинка<br>Zinc oxide                     | 5.0   | 5.0   | 5.0   | 5.0   | 5.0   | 5.0   | 5.0   |
| 6 | Стеариновая кислота<br>Stearic acid           | 1.5   | 1.5   | 1.5   | 1.5   | 1.5   | 1.5   | 1.5   |
| 7 | Альтакс<br>Altax                              | 1.5   | 1.5   | 1.5   | 1.5   | 1.5   | 1.5   | 1.5   |
| 8 | Сера<br>Sulfur                                | 2.0   | 2.0   | 2.0   | 2.0   | 2.0   | 2.0   | 2.0   |

«ОКСИД» (Россия) (CAS № 1314-13-2), стеариновую кислоту производства ООО «Компонент-Реактив» (Россия) (CAS № 57-11-4), альтакс производства Ningbo Actmix Rubber Chemicals Co. (Китай) (CAS № 120-78-5) и серу производства ООО «Каспийгаз» (Россия) (CAS № 7704-34-9).

Резиновые смеси (2–7) изготовлены с предварительным смешением каучука с СВМПЭ и ПЭНД в камере пластикордера BRABENDER PL 2200-3 (Brabender, Германия) при температуре 160°C в течение 6 мин и скорости вращения роторов 60 об/мин. Последующее введение основных ингредиентов резиновой смеси производилось на лабораторных вальцах SYM (Yi Tzung, Китай) в течение 30 мин при температуре не более 100°C. Вулканизацию образцов проводили в вакуумном гидравлическом

прессе Y1000D (Tung Yu, Китай) при температуре 185°C в течение 35 мин. Оптимальную температуру и продолжительность вулканизации резиновых смесей подбирали по результатам исследований вулканизационных характеристик.

Вулканизационные характеристики резиновых смесей определялись на безроторном анализаторе перерабатываемости резин RPA 2000 фирмы Alpha Technologies (США) при температуре 185°C, частоте 1.7 Гц и амплитуде деформации 0.5° в течение 50 мин в соответствии с ГОСТ Р 54547-2011<sup>2</sup>. Определение физико-механических показателей, а также исследование морозостойкости при растяжении проведены на испытательной машине UTS-20K (UTS Testsysteme, Германия) согласно ГОСТ 270-75<sup>3</sup> и ГОСТ 408-78<sup>4</sup> соответственно. Стойкость

<sup>2</sup> ГОСТ Р 54547-2011. Национальный стандарт Российской Федерации. Смесей резиновые. Определение вулканизационных характеристик с использованием безроторных реометров. М.: Стандартинформ; 2018 г. [GOST R 54547-2011. National Standard of the Russian Federation. Rubber compounds. Measurement of vulcanization characteristics with the rotorless cure meters. Moscow: Standartinform; 2018.]

<sup>3</sup> ГОСТ 270-75. Межгосударственный стандарт. Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении. М.: Стандартинформ; 2008 г. [GOST 270-75. Interstate Standard. Rubber. Method of the determination elastic and tensile stress-strain properties. Moscow: Standartinform; 2008.]

<sup>4</sup> ГОСТ 408-78. Государственный стандарт Союза СССР. Резина. Методы определения морозостойкости при растяжении. М.: Издательство стандартов; 1985 г. [GOST 408-78. State Standard of the USSR. Rubber. Methods for determination of low temperature resistance at extension. Moscow: Izdatelstvo standartov; 1985.]

к старению под воздействием статической деформации сжатия определяли по ГОСТ 9.029-74<sup>5</sup> при 20% сжатии и температуре 100°C. Износостойкость резин оценивали по методу определения сопротивления истиранию в соответствии с ГОСТ 23509-79<sup>6</sup> на машине трения AP-40 (*Compart*, Россия). Твердость по Шору А определяли по ГОСТ 263-75<sup>7</sup>. Степень набухания вулканизатов в среде тормозной жидкости DOT-4 (*LUXE*, Россия), определяли согласно ГОСТ 9.030-74<sup>8</sup>. Исследование надмолекулярной структуры резин проведено с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6840 LV (*JEOL*, Япония) на низкотемпературных сколах обрывков резин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вулканизационные характеристики резиновых смесей на основе СКЭПТ-50 приведены в табл. 2.

Изучение кинетики вулканизации резиновых смесей показало, что введение модифицирующих добавок приводит к снижению максимального крутящего момента ( $S'_{\text{макс}}$ ) по сравнению с исходной смесью. Увеличение содержания ПЭНД до 15 мас. ч. приводит к уменьшению  $S'_{\text{макс}}$  на 29%, а увеличение содержания СВМПЭ снижает его на 11%. Введение ПЭНД приводит к постепенному снижению минимального крутящего момента ( $S'_{\text{мин}}$ ), что свидетельствует об уменьшении вязкости резиновых смесей [12–13] за счет повышенной текучести расплава, а введение СВМПЭ, наоборот, к повышению вязкости резиновых смесей. Это связано с тем, что вследствие большой длины полимерных цепей, СВМПЭ при нагревании не переходит в вязкотекучее состояние, а только в высокоэластическое [2, 14]. Разница между максимальным и минимальным крутящими моментами ( $S'_{\text{макс}} - S'_{\text{мин}}$ ) характеризует густоту сшивки в резине [15–16]. Максимальный показатель густоты сшивки отмечается у исходной смеси. Наименьшей разницей характеризуются резиновые

смеси, содержащие ПЭНД. Такое поведение резин, наполненных ПЭНД, можно объяснить лучшим распределением ПЭНД в эластомерной матрице, которое реализуется при высокотемпературном смешении каучука с порошком ПЭНД благодаря высокой текучести его расплава и приводит к проявлению экранирующего эффекта макромолекул каучука от серной вулканизирующей системы [2]. С увеличением концентрации ПЭНД этот эффект усиливается, тем самым уменьшая густоту сшивки. В свою очередь, СВМПЭ, находясь в объеме матрицы в виде микрообъемов, также локально препятствует процессу сшивки макромолекул каучука через серные мостики, что также приводит к некоторому снижению  $S'_{\text{макс}} - S'_{\text{мин}}$  по сравнению с исходной резиной. Введение исследованных термопластов в обоих случаях приводит к увеличению времени нахождения смесей в вязкотекучем состоянии ( $T_5$ ) и скорости вулканизации ( $R_V$ ), сокращая время достижения оптимума вулканизации ( $T_{90}$ ).

В табл. 3 представлены физико-механические и низкотемпературные характеристики вулканизатов на основе СКЭПТ-50.

Исследование физико-механических свойств резин показало, что с введением полиэтиленов и с увеличением их содержания повышаются условное напряжение при 100% удлинении ( $f_{100}$ ) и твердость по Шору А ( $H$ ) вулканизатов. По сравнению с исходной резиной, у резин с 15 мас. ч. ПЭНД и СВМПЭ значения  $f_{100}$  увеличиваются в 1.4 раза, а твердость по Шору А на 10 и 5 единиц соответственно. При этом значения условной прочности при растяжении ( $f_p$ ) и относительного удлинения при разрыве ( $\epsilon_p$ ) остаются практически на одном уровне с исходной резиной.

Исследования низкотемпературных характеристик вулканизатов показали, что максимальными значениями коэффициента морозостойкости ( $K_M$ ) при  $-45^\circ\text{C}$  обладают резины, содержащие СВМПЭ, причем, чем выше его содержание, тем больше

<sup>5</sup> ГОСТ 9.029-74. Государственный стандарт Союза СССР. Единая система защиты от коррозии и старения. Резины. Методы испытаний на стойкость к старению при статической деформации сжатия. М.: Издательство стандартов; 1982 г. [GOST 9.029-74. State Standard of the USSR. Unified system of corrosion and ageing protection. Vulcanized rubbers. Method of testing of resistance to ageing under static deformation of compression. Moscow: Izdatelstvo standartov; 1982.]

<sup>6</sup> ГОСТ 23509-79. Межгосударственный стандарт. Резина. Метод определения сопротивления истиранию при скольжении по возобновляемой поверхности. М.: ИПК Издательство стандартов; 2001 г. [GOST 23509-79. Interstate Standard. Rubber. Method for the determination of abrasion resistance under slipping a renewing surface. Moscow; IPK Izdatelstvo standartov; 2001.]

<sup>7</sup> ГОСТ 263-75. Государственный стандарт Союза СССР. Резина. Метод определения твердости по Шору А. М.: Издательство стандартов; 1989 г. [GOST 263-75. GOST 9.029-74. State Standard of the USSR. Rubber. Method for the determination of Shore A hardness. Moscow: Izdatelstvo standartov; 1989.]

<sup>8</sup> ГОСТ 9.030-74. Межгосударственный стандарт. Единая система защиты от коррозии и старения. Резины. Методы испытаний на стойкость в ненапряженном состоянии к воздействию жидких агрессивных сред. М.: Стандартинформ; 2003 г. [GOST 9.030-74. Interstate Standard. Unified system of corrosion and ageing protection. Vulcanized rubbers. Method of testing of resistance to attack by corrosive media in limp state. Moscow: Standartinform; 2003.]

**Таблица 2.** Вулканизационные характеристики резиновых смесей

**Table 2.** Vulcanization characteristics of rubber compounds

| №<br>No. | Показатели<br>Properties   | Исх. резина<br>Original rubber | 5 мас. ч.<br>5 pts. wt |                 | 10 мас. ч.<br>10 pts. wt |                 | 15 мас. ч.<br>15 pts. wt |                 |
|----------|--|--------------------------------|------------------------|-----------------|--------------------------|-----------------|--------------------------|-----------------|
|          |  |                                | ПЭНД<br>HDPE           | СВМПЭ<br>UHMWPE | ПЭНД<br>HDPE             | СВМПЭ<br>UHMWPE | ПЭНД<br>HDPE             | СВМПЭ<br>UHMWPE |
|          |  |                                | 1                      | 2               | 3                        | 4               | 5                        | 6               |
| 1        | $S'_{\max}$ , дН·м<br>$S'_{\max}$ , dN·m                         | 15.48                          | 13.46                  | 14.15           | 11.89                    | 13.78           | 11.06                    | 14.03           |
| 2        | $S'_{\min}$ , дН·м<br>$S'_{\min}$ , dN·m                         | 1.29                           | 1.11                   | 1.26            | 1.01                     | 1.33            | 0.98                     | 1.44            |
| 3        | $S'_{\max} - S'_{\min}$ , дН·м<br>$S'_{\max} - S'_{\min}$ , dN·m | 14.19                          | 12.35                  | 12.89           | 10.88                    | 12.43           | 10.08                    | 12.59           |
| 4        | $T_5$ , мин<br>$T_5$ , min                                       | 2.13                           | 2.24                   | 2.24            | 2.28                     | 2.23            | 2.28                     | 2.22            |
| 5        | $T_{90}$ , мин<br>$T_{90}$ , min                                 | 18.78                          | 17.74                  | 17.49           | 18.13                    | 17.80           | 18.58                    | 18.38           |
| 6        | $R_V$ , мин <sup>-1</sup><br>$R_V$ , min <sup>-1</sup>           | 6.01                           | 6.45                   | 6.56            | 6.31                     | 6.42            | 6.13                     | 6.19            |

*Примечание:*  $S'_{\max}$  — максимальный крутящий момент;  $S'_{\min}$  — минимальный крутящий момент;  $S'_{\max} - S'_{\min}$  — разница крутящих моментов;  $T_5$  — время начала подвулканизации;  $T_{90}$  — время достижения оптимума вулканизации;  $R_V$  — скорость вулканизации.

*Note:*  $S'_{\max}$  is the maximum torque;  $S'_{\min}$  is the minimum torque;  $S'_{\max} - S'_{\min}$  is the torque difference;  $T_5$  is the time of onset of scorching;  $T_{90}$  is the time to achieve optimum vulcanization;  $R_V$  is the vulcanization rate.

значение  $K'_M$ . Это объясняется тем, что по сравнению с ПЭНД, СВМПЭ имеет более развитую аморфную область, которая имеет переплетения длинных макромолекул и проходные макромолекулы (соединяющие кристаллиты), это придает материалу высокую эластичность и морозостойкость. Поэтому, вероятнее всего, при низких температурах, когда макромолекулы каучука теряют свою гибкость, вклад в морозостойкость вносит аморфная фаза СВМПЭ [17]. Резины с ПЭНД (2, 6) имеют коэффициент морозостойкости при растяжении ниже 0.20, что свидетельствует о недостаточной морозостойкости резин при данной температуре.

Известно [18], что стойкость резин к агрессивным средам определяется, прежде всего, природой каучука. Вместе с тем, существенное влияние на поведение резин в агрессивных средах оказывают компоненты, входящие в состав резин. СКЭПТ, благодаря своей химической природе, обладает высокой стойкостью к действию полярных сред, низкой стойкостью к алифатическим, ароматическим и неполярным растворителям [7, 19]. В связи с этим, для оценки стойкости резин к агрессивным средам была выбрана тормозная жидкость на полярной

гликолевой основе DOT-4 Arctic Extreme производства LUXE (Россия), предназначенная для использования в гидроприводах тормозов и сцеплений автомобилей с дисковыми и барабанными системами торможения. Результаты исследования показали, что все резины составов 1–7 в среде DOT-4 проявляют высокую стойкость. С увеличением концентрации полиэтиленов, несмотря на низкую степень сшивки, степень набухания резин снижается до 13% у резин с ПЭНД и 19% со СВМПЭ. Вероятно, снижению степени набухания способствуют высокие молекулярные массы полимеров.

Важной характеристикой, позволяющей оценить релаксационные свойства и уплотнительную способность резин, является остаточная деформация после сжатия (ОДС). У резин 2–7, за исключением резины 3, значения ОДС находятся на уровне исходной резины. А у резины 3, содержащей 5 мас. ч. СВМПЭ, наблюдается снижение ОДС до 37%.

Одним из путей снижения износа резин и повышения работоспособности является увеличение сопротивления истиранию. На рис. 1 приведены результаты определения сопротивления истиранию исследуемых резин.

Таблица 3. Свойства вулканизатов на основе СКЭПТ-50

Table 3. Properties of vulcanizates based on SKEPT-50

| № | Показатели<br>Properties  | Исх.<br>резина<br>Original<br>rubber | 5 мас. ч.<br>5 pts. wt |                 | 10 мас. ч.<br>10 pts. wt |                 | 15 мас. ч.<br>15 pts. wt |                 |
|---|---|--------------------------------------|------------------------|-----------------|--------------------------|-----------------|--------------------------|-----------------|
|   |   |                                      | ПЭНД<br>HDPE           | СВМПЭ<br>UHMWPE | ПЭНД<br>HDPE             | СВМПЭ<br>UHMWPE | ПЭНД<br>HDPE             | СВМПЭ<br>UHMWPE |
|   |   |                                      | 1                      | 2               | 3                        | 4               | 5                        | 6               |
| 1 | $f_p$ , МПа<br>$f_{st}$ , МПа   | 18.1                                 | 17.5                   | 18.9            | 17.7                     | 16.8            | 19.6                     | 18.6            |
| 2 | $f_{100}$ , МПа<br>$f_{100}$ , МПа  | 2.8                                  | 3.2                    | 3.0             | 3.3                      | 3.3             | 3.8                      | 3.8             |
| 3 | $\epsilon_p$ , %<br>$\epsilon_e$ , %  | 516                                  | 492                    | 528             | 496                      | 466             | 585                      | 487             |
| 4 | $K_M$ при $-45^\circ\text{C}$<br>$K_{\text{frost}}$ at $-45^\circ\text{C}$  | 0.240                                | 0.199                  | 0.230           | 0.229                    | 0.247           | 0.173                    | 0.260           |
| 5 | $H$ , ед. Шор А<br>$H$ , Shore A scale  | 62                                   | 65                     | 63              | 67                       | 66              | 72                       | 67              |
| 6 | ОДС ( $100^\circ\text{C} \times 24 \text{ ч}$ ), %<br>RRCS ( $100^\circ\text{C} \times 24 \text{ h}$ ), %                                     | 52                                   | 51                     | 37              | 54                       | 53              | 51                       | 51              |
| 7 | $\Delta M$ в среде DOT-4 ( $100^\circ\text{C} \times 72 \text{ ч}$ ), %<br>$\Delta M$ in DOT-4 ( $100^\circ\text{C} \times 72 \text{ h}$ ), % | 1.78                                 | 1.61                   | 1.71            | 1.60                     | 1.58            | 1.55                     | 1.43            |

Примечание:  $f_p$  — условная прочность при растяжении;  $f_{100}$  — условное напряжение при 100% удлинении;  $\epsilon_p$  — относительное удлинение при разрыве;  $K_M$  — коэффициент морозостойкости при растяжении;  $H$  — твердость по Шору А; ОДС — относительная остаточная деформация сжатия при 20% сжатии;  $\Delta M$  — степень набухания.

Note:  $f_{st}$  is the conditional tensile strength;  $f_{100}$  is the conditional stress at 100% elongation;  $\epsilon_e$  is the relative elongation at break;  $K_{\text{frost}}$  is the coefficient of frost resistance during tension;  $H$  is the Shore A hardness; RRCS is the relative residual compressive strain at 20% compression;  $\Delta M$  is the degree of swelling.

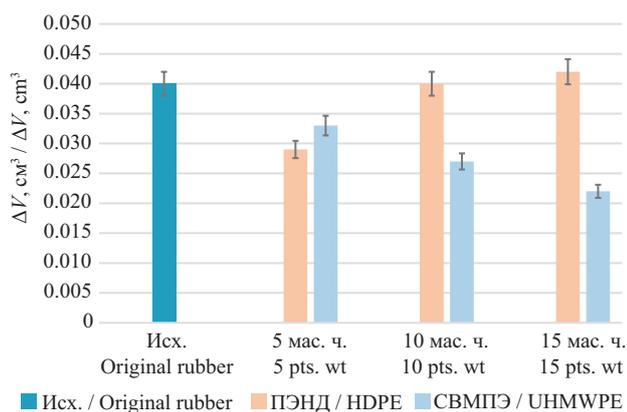


Рис. 1. Объемный износ резин при абразивном истирании

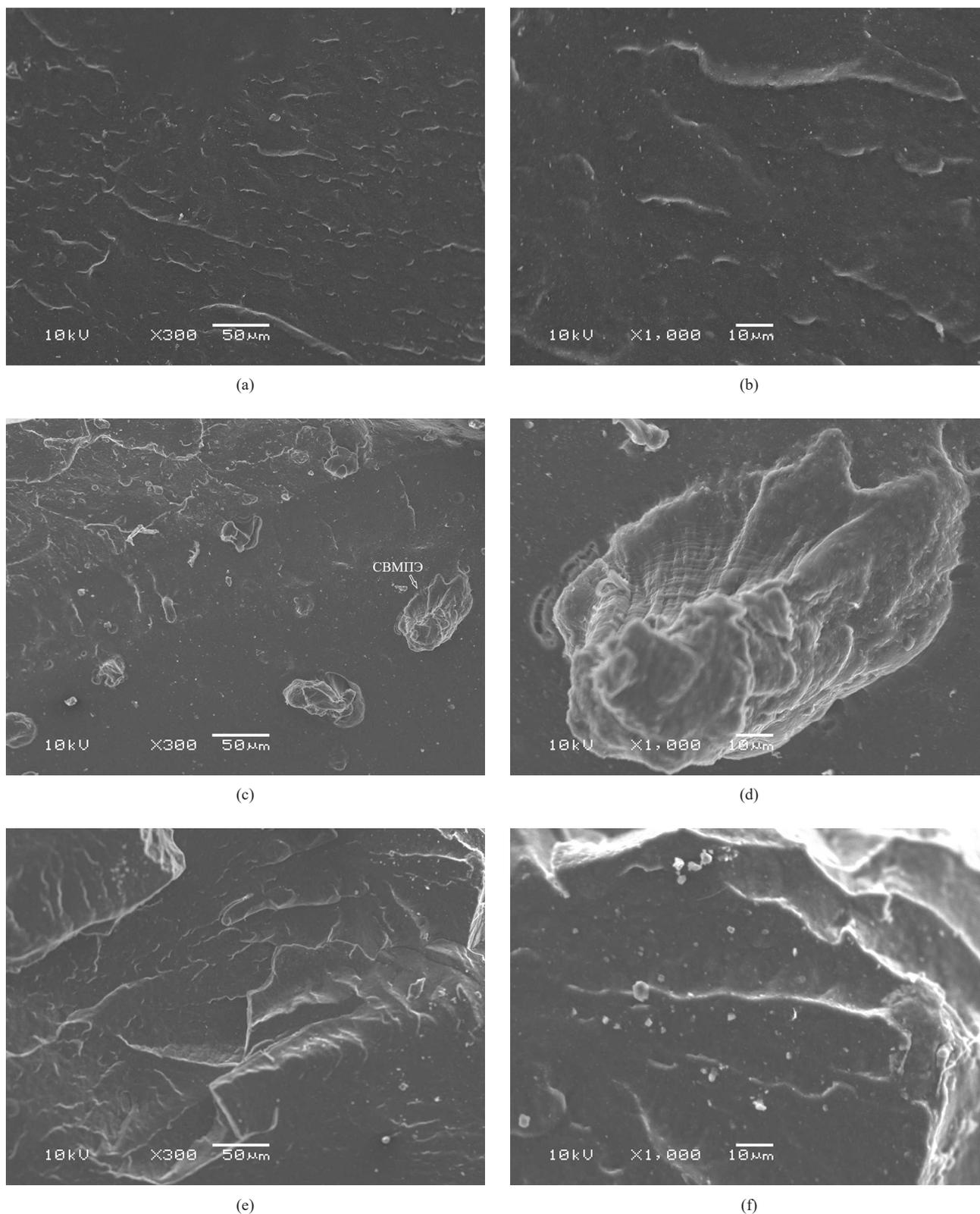
Fig. 1. Volumetric wear of rubber due to abrasive abrasion

Исследование стойкости образцов резин к абразивному износу выявило различия в износостойкости в зависимости от вида полиэтилена. При добавлении по 5 мас. ч. ПЭНД и СВМПЭ в СКЭПТ объемный износ уменьшается примерно на 28 и

18% соответственно по сравнению с исходной резиной. Далее, с увеличением содержания ПЭНД объемный износ увеличивается, что, возможно, связано с уменьшением плотности шивки резин при введении ПЭНД. Увеличение содержания СВМПЭ положительно влияет на износостойкость резин. При введении 15 мас. ч. объемный износ снижается на 45%. Скорее всего, это объясняется высокими триботехническими свойствами самого СВМПЭ.

Микрофотографии низкотемпературных сколов резин, содержащих модифицирующие полиэтиленовые добавки, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6840 LV, представлены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что исходная резина изначально имеет однородную структуру (рис. 2а, 2б). После введения СВМПЭ появляются включения разнообразной формы с размерами в пределах 50–100 мкм (рис. 2с, 2д). Видно, что у образцов, содержащих СВМПЭ, переходная зона между СВМПЭ и каучуком достаточно плавная, трещин и микроразрывов



**Рис. 2.** Микрофотографии резин на основе СКЭПТ-50 (а, б); СКЭПТ-50 + 15 мас. ч. СВМПЭ (с, д); СКЭПТ-50 + 15 мас. ч. ПЭНД (е, ф) при увеличениях 300× (слева) и 1000× (справа)

**Fig. 2.** Microphotographs of rubber based on SKEPT-50 (a, b); SKEPT-50 + 15 pts. wt of UHMWPE (c, d); SKEPT-50 + 15 pts. wt of HDPE (e, f) at magnifications 300× (left) and 1000× (right)

между фазами полимеров, которые могли бы образоваться в процессе низкотемпературного расквашивания, не наблюдается. Это свидетельствует об удовлетворительном межфазном взаимодействии и объясняет повышение стойкости к агрессивной жидкости и абразивному истиранию, а также увеличение коэффициента морозостойкости при растяжении [2]. Образцы резин с ПЭНД (рис. 2е, 2ф) по сравнению с исходной резиной имеют более выраженную и рельефную надмолекулярную структуру без видимых включений, как у образцов с СВМПЭ, что свидетельствует о более равномерном распределении в объеме матрицы за счет высокой текучести расплава ПЭНД.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена сравнительная оценка влияния ПЭНД марки 273-83 и СВМПЭ GUR 4113 на комплекс технических свойств резин на основе СКЭПТ-50. Резины, модифицированные СВМПЭ, по сравнению с ПЭНД, обладают более высокими показателями износо-, масло- и морозостойкости при сохранении упруго-прочностных показателей благодаря удовлетворительному межфазному взаимодействию между СВМПЭ и каучуком. Установлено, что резина, содержащая 15 мас. ч. СВМПЭ, обладает наилучшим комплексом свойств и может быть рекомендована для использования в производстве уплотнительных резинотехнических изделий. Таким образом, показана перспективность применения СВМПЭ и ПЭНД в качестве модифицирующих добавок для повышения эксплуатационных характеристик резин на основе этиленпропилендиенового каучука.

## Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Главы Республики Саха (Якутия) молодым

ученым, специалистам и студентам Республики Саха (Якутия) (Соглашение № 02/1038) с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования ФИЦ «Якутский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук».

## Acknowledgments

The research was supported by the Head of the Republic of Sakha (Yakutia) (Agreement No. 02/1038) using the scientific equipment of the Center for Collective Use of the Federal Research Center “Yakut Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.”

## Вклад авторов

**М.Д. Соколова** — руководство и научное консультирование, правка финальной версии статьи.

**А.Р. Халдеева** — проведение экспериментальных исследований, обработка и анализ полученных данных, написание текста статьи, подготовка материалов к публикации.

**М.Л. Давыдова** — обработка и анализ полученных данных, редактирование текста статьи.

**А.Ф. Федорова** — обработка и анализ полученных данных, редактирование текста статьи.

**Н.В. Шадрин** — руководство на всех этапах работы, редактирование текста статьи.

## Authors' contributions

**M.D. Sokolova** — guidance and scientific consulting, editing the release version of the article.

**A.R. Khaldeeva** — conducting experimental studies, processing and analyzing the data obtained, writing the text of the article, and preparing materials for publication.

**M.L. Davydova** — processing and analysis of the obtained data, editing the article text.

**A.F. Fedorova** — processing and analysis of the data obtained, editing the text of the article.

**N.V. Shadrinov** — management at all stages of work, editing the article text.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аммосова О.А., Аргунова А.Г., Ботвин Г.В. и др. *Модифицированные полимерные и композиционные материалы для северных условий*. Новосибирск: Наука; 2017. 217 с. ISBN 978-5-7692-1527-8
- Шадрин Н.В., Федорова А.Ф., Гоголев В.Д. Сравнительный анализ влияния ПЭНД и СВМПЭ на свойства бутадиен-нитрильной резины. *Химическая технология*. 2024;25(1):8–14. <https://doi.org/10.31044/1684-5811-2024-25-1-8-14>

## REFERENCES

- Ammosova O.A., Argunova A.G., Botvin G.V. et al. *Modifitsirovannye polimernye i kompozitsionnye materialy dlya severnykh uslovii (Modified Polymer and Composite Materials for Northern Conditions)*. Novosibirsk: Nauka; 2017. 217 p. (in Russ.). ISBN 978-5-7692-1527-8
- Shadrinov N.V., Fedorova A.F., Gogolev V.D. Comparative analysis of effect of HDPE and UHMWPE on properties of nitrile butadiene rubber. *Khimicheskaya Tekhnologiya = Chemical Technology*. 2024;25(1):8–14 (in Russ.). <https://doi.org/10.31044/1684-5811-2024-25-1-8-14>

3. Шварц А.Г., Динзбург Б.Н. *Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами*. М.: Химия; 1972. 224 с.
4. Чернышев С.В., Люсова Л.Р., Махмудова С.Р., Жарылганова М.Б., Коняева Л.А. Влияние полиэтилена высокой плотности на свойства эластомерных материалов из синтетического полиизопрена. *Каучук и резина*. 2023;82(5):242–247. <https://doi.org/10.47664/0022-9466-2023-82-5-242-247>
5. Семенова С.Н., Чайкун А.М., Сулейманов Р.Р. Этиленпропилендиеновый каучук и его применение в резинотехнических материалах специального назначения. *Авиационные материалы и технологии*. 2019;56(3):23–30. <http://doi.org/10.18577/2071-9140-2019-0-3-23-30>
6. Lee S.-H., Park G.-W., Kim H.-J., Chung K., Jang K.-S. Effects of Filler Functionalization on Filler-Embedded Natural Rubber/Ethylene-Propylene-Diene Monomer Composites. *Polymers*. 2022;14(17):3502. <https://doi.org/10.3390/polym14173502>
7. Каблов Е.Н., Семенова С.Н., Сулейманов Р.Р., Чайкун А.М. Перспективы применения этиленпропилендиенового каучука в составе морозостойкой резины. *Труды ВИАМ*. 2019;84(12):29–36. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2019-0-12-29-36>
8. Елисеев О.А., Чайкун А.М., Бузник В.М., Соколова М.Д., Попов С.Н. Основные принципы построения рецептур морозостойких резин для изделий, эксплуатируемых в условиях арктического климата. *Перспективные материалы*. 2015;11:5–18.
9. Валуева М.И., Железина Г.Ф., Гуляев И.Н. Полимерные композиционные материалы повышенной износостойкости на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена. *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2017;6:23–29.
10. Samad M.A. Recent Advances in UHMWPE/UHMWPE Nanocomposite/UHMWPE Hybrid Nanocomposite Polymer Coatings for Tribological Applications: A Comprehensive Review. *Polymers*. 2021;13(4):608. <https://doi.org/10.3390/polym13040608>
11. Yue Q., Gao R., Song Z., Gou Q. Recent Advancements in the Synthesis of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene via Late Transition Metal Catalysts. *Polymers*. 2024;16(12):1688. <https://doi.org/10.3390/polym16121688>
12. Yahaya L.E., Adebawale K.O., Olu-Owolabi B.I. Cure characteristics and rheological properties of modified kaolin-natural rubber composites. *Am. Chem. Sci. J.* 2014;4(4): 472–480. <http://doi.org/10.9734/ACSJ/2014/6575>
13. Шадрин Н.В., Борисова А.А., Халдеева А.Р., Антоев К.П. Влияние технологического режима смешения и вулканизирующей системы на свойства композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука и сверхвысокомолекулярного полиэтилена. *Перспективные материалы*. 2023;2:77–86. <https://doi.org/10.30791/1028-978X-2023-2-77-86>
14. Белокурова А.П., Агеева Т.А. *Химия и технология получения полиолефинов*. Иваново: Иван.гос. хим.-технол. ун-т.; 2011. 126 с. ISBN 978-5-9616-0399-4
15. Новаков И.А., Вольфсон С.И., Новопольцева О.М., Кракшин М.А. *Реологические и вулканизационные свойства эластомерных композиций*. М.: ИКЦ «Академкнига»; 2006. 332 с. ISBN 5-94628-296-4
16. López-Manchado M.A., Arroyo M., Herrero B., Biagiotti J. Vulcanization kinetics of natural rubber-organoclay nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* 2003;89(1):1–15. <https://doi.org/10.1002/app.12082>
3. Shvarts A.G., Dinzbarg B.N. *Sovmeshchenie kauchukov s plastikami i sinteticheskimi smolami (Combination of Rubbers with Plastics and Synthetic Resins)*. Moscow: Khimiya; 1972. 224 p. (in Russ.).
4. Chernyshov S.V., Lyusova L.R., Makhmudova S.R., Zharylganova M.B., Konyaeva L.A. The effect of high-density polyethylene on the properties of elastomeric materials made of synthetic polyisoprene. *Kauchuk i Rezina*. 2023;82(5): 242–247 (in Russ.). <https://doi.org/10.47664/0022-9466-2023-82-5-242-247>
5. Semenova S.N., Chaykun A.M., Suleymanov R.R. Ethylene-propylene-diene rubber and its use in rubber materials for special purposes. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii = Aviation Materials and Technologies*. 2019;56(3):23–30 (in Russ.). <http://doi.org/10.18577/2071-9140-2019-0-3-23-30>
6. Lee S.-H., Park G.-W., Kim H.-J., Chung K., Jang K.-S. Effects of Filler Functionalization on Filler-Embedded Natural Rubber/Ethylene-Propylene-Diene Monomer Composites. *Polymers*. 2022;14(17):3502. <https://doi.org/10.3390/polym14173502>
7. Kablov E.N., Semenova S.N., Suleymanov R.R., Chaykun A.M. Prospects for the use of ethylene-propylene-diene rubber as part of cold resistant rubber. *Trudy VIAM = Proceedings of VIAM*. 2019;84(12):29–36 (in Russ.). <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2019-0-12-29-36>
8. Eliseev O.A., Chaykun A.M., Buznik V.M., Sokolova M.D., Popov S.N. The basic principles of creation of formula cold-resistant rubbers stock for the products maintained in the conditions of the Arctic climate. *Perspektivnye Materialy*. 2015;11:5–18 (in Russ.).
9. Valueva M.I., Zhelezina G.F., Gulyaev I.N. Increased wear-resistance polymer composite materials based on ultra-high molecular weight polyethylene. *Vse materialy. Entsiklopedicheskii spravochnik = All Materials. Encyclopedic Reference Manual*. 2017;6:23–29 (in Russ.).
10. Samad M.A. Recent Advances in UHMWPE/UHMWPE Nanocomposite/UHMWPE Hybrid Nanocomposite Polymer Coatings for Tribological Applications: A Comprehensive Review. *Polymers*. 2021;13(4):608. <https://doi.org/10.3390/polym13040608>
11. Yue Q., Gao R., Song Z., Gou Q. Recent Advancements in the Synthesis of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene via Late Transition Metal Catalysts. *Polymers*. 2024;16(12):1688. <https://doi.org/10.3390/polym16121688>
12. Yahaya L.E., Adebawale K.O., Olu-Owolabi B.I. Cure characteristics and rheological properties of modified kaolin-natural rubber composites. *Am. Chem. Sci. J.* 2014;4(4): 472–480. <http://doi.org/10.9734/ACSJ/2014/6575>
13. Shadrinov N.V., Borisova A.A., Khaldeeva A.R., Antoev K.P. Influence of the technological mode of mixing and curing system on the properties of compositions based on nitrile rubber and ultra-high molecular weight polyethylene. *Perspektivnye Materialy*. 2023;2:77–86 (in Russ.). <https://doi.org/10.30791/1028-978X-2023-2-77-86>
14. Belokurova A.P., Ageeva T.A. *Khimiya i tekhnologiya polucheniya poliolefinov (Chemistry and Technology for Producing Polyolefins)*. Ivanovo: Ivanovo State University of Chemistry and Technology; 2011. 126 p. (in Russ.). ISBN 978-5-9616-0399-4
15. Novakov I.A., Vol'fson S.I., Novopol'tseva O.M., Krakshin M.A. *Reologicheskie i vulkanizatsionnye svoistva elastomernykh kompozitsii (Rheological and Vulcanization Properties of Elastomeric Compositions)*. Moscow: Akademkniga; 2006. 332 p. (in Russ.). ISBN 5-94628-296-4

17. Андреева И.Н., Веселовская Е.В., Наливайко Е.И. и др. *Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности*. Л.: Химия; 1982. 80 с.
18. Зуев Ю.С. Стойкость резин к агрессивным воздействиям. Данные последних лет. Часть 2. *Каучук и резина*. 2000;1:36–42.
19. Алифанов Е.В., Чайкун А.М., Венедиктова М.А., Наумов И.С. Особенности рецептур резин на основе этиленпропиленовых каучуков и их применение в изделиях специального назначения. *Авиационные материалы и технологии*. 2015;35(2):51–55. <http://doi.org/10.18577/2071-9140-2015-0-2-51-55>
16. López-Manchado M.A., Arroyo M., Herrero B., Biagiotti J. Vulcanization kinetics of natural rubber-organoclay nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* 2003;89(1):1–15. <https://doi.org/10.1002/app.12082>
17. Andreeva I.N., Veselovskaya E.V., Nalivaiko E.I., *et al.* *Sverkhvysokomolekulyarnyi polietilen vysokoi plotnosti (Ultra-High Molecular Weight Polyethylene)*. Leningrad: Khimiya; 1982. 80 p. (in Russ.).
18. Zuev Yu.S. Resistance of rubber to aggressive influences. Data from recent years. Part 2. *Kauchuk i Rezina*. 2000;1:36–42 (in Russ.).
19. Alifanov E.V., Chaykun A.M., Venediktova M.A., Naumov I.S. Features of rubber formulations based on ethylene-propylene rubbers and their use in special-purpose products. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii = Aviation Materials and Technologies*. 2015;35(2):51–55 (in Russ.). <http://doi.org/10.18577/2071-9140-2015-0-2-51-55>

## Об авторах

**Соколова Марина Дмитриевна**, д.т.н., директор Института проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук, обособленное подразделение ФГБУН Федеральный исследовательский центр «Якутский научный центр СО РАН» (ИПНГ СО РАН) (677007, Россия, Якутск, ул. Петровского, д. 2). E-mail: marsokol@mail.ru. Scopus Author ID 56896257700, ResearcherID A-5266-2014, SPIN-код РИНЦ 7603-7126, <https://orcid.org/0000-0003-2306-5870>

**Халдеева Анна Романовна**, младший научный сотрудник, лаборатория материаловедения, Институт проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук, обособленное подразделение ФГБУН Федеральный исследовательский центр «Якутский научный центр СО РАН» (ИПНГ СО РАН) (677021, Россия, Якутск, ул. Автоторожная, д. 20). E-mail: haldeeva-anna@mail.ru. Scopus Author ID 56543791200, ResearcherID F-3304-2017, SPIN-код РИНЦ 9794-1948, <https://orcid.org/0000-0001-5639-3817>

**Давыдова Мария Ларионовна**, к.т.н., ведущий научный сотрудник, лаборатория материаловедения, Институт проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук, обособленное подразделение ФГБУН Федеральный исследовательский центр «Якутский научный центр СО РАН» (ИПНГ СО РАН) (677021, Россия, Якутск, ул. Автоторожная, д. 20). E-mail: davmlar@mail.ru. Scopus Author ID 54418553900, ResearcherID A-5434-2017, SPIN-код РИНЦ 9484-7082, <https://orcid.org/0000-0003-2252-2515>

**Федорова Айталина Федоровна**, к.т.н., ведущий научный сотрудник, лаборатория материаловедения, Институт проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук, обособленное подразделение ФГБУН Федеральный исследовательский центр «Якутский научный центр СО РАН» (ИПНГ СО РАН) (677021, Россия, Якутск, ул. Автоторожная, д. 20). E-mail: faitalina@mail.ru. Scopus Author ID 15839740800, ResearcherID F-8834-2017, SPIN-код РИНЦ 4814-9708, <https://orcid.org/0000-0001-6763-5746>

**Шадринов Николай Викторович**, к.т.н., и.о. заместителя директора по научной работе Института проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук, обособленное подразделение ФГБУН Федеральный исследовательский центр «Якутский научный центр СО РАН» (ИПНГ СО РАН) (677021, Россия, Якутск, ул. Автоторожная, д. 20). E-mail: nshadrinov@gmail.com. Scopus Author ID 55978832000, Researcher ID A-6417-2014, SPIN-код РИНЦ 9747-4208, <https://orcid.org/0000-0002-2694-9615>

## About the authors

**Marina D. Sokolova**, Dr. Sci. (Eng.), Director of the Institute of Oil and Gas Problems of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Subdivision of the Federal Research Center “The Yakut Scientific Center of the Siberian Branch of the RAS” (2, Petrovskogo ul., Yakutsk, 677007, Russia). E-mail: marsokol@mail.ru. Scopus Author ID 56896257700, ResearcherID A-5266-2014, RSCI SPIN-code 7603-7126, <https://orcid.org/0000-0003-2306-5870>

**Anna R. Khaldeeva**, Junior Researcher, Materials Science Laboratory, Institute of Oil and Gas Problems of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Subdivision of the Federal Research Center “The Yakut Scientific Center of the Siberian Branch of the RAS” (20, Avtodorozhnaya ul., Yakutsk, 677021, Russia). E-mail: haldeeva-anna@mail.ru. Scopus Author ID 56543791200, ResearcherID F-3304-2017, RSCI SPIN-code 9794-1948, <https://orcid.org/0000-0001-5639-3817>

**Maria L. Davydova**, Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher, Materials Science Laboratory, Institute of Oil and Gas Problems of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Subdivision of the Federal Research Center “The Yakut Scientific Center of the Siberian Branch of the RAS” (20, Avtodorozhnaya ul., Yakutsk, 677021, Russia). E-mail: davmlar@mail.ru. Scopus Author ID 54418553900, ResearcherID A-5434-2017, RSCI SPIN-code 9484-7082, <https://orcid.org/0000-0003-2252-2515>

**Aitalina F. Fedorova**, Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher, Materials Science Laboratory, Institute of Oil and Gas Problems of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Subdivision of the Federal Research Center “The Yakut Scientific Center of the Siberian Branch of the RAS” (20, Avtodorozhnaya ul., Yakutsk, 677021, Russia). E-mail: faitalina@mail.ru. Scopus Author ID 15839740800, ResearcherID F-8834-2017, RSCI SPIN-code 4814-9708, <https://orcid.org/0000-0001-6763-5746>

**Nikolay V. Shadrinov**, Cand. Sci. (Eng.), Acting Deputy Director for Scientific Work, Institute of Oil and Gas Problems of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Subdivision of the Federal Research Center “The Yakut Scientific Center of the Siberian Branch of the RAS” (20, Avtodorozhnaya ul., Yakutsk, 677021, Russia). E-mail: nshadrinov@gmail.com. Scopus Author ID 55978832000, ResearcherID A-6417-2014, RSCI SPIN-code 9747-4208, <https://orcid.org/0000-0002-2694-9615>

УДК 621.762.2:681.5.013:549.76+546.763

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-6-547-554>

EDN WTSOXP



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

## Высокодисперсные порошки молибдата хрома(III), полученные твердофазным синтезом

М.Н. Мирошниченко✉, В.Н. Колосов

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», Апатиты, 184209 Россия*

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

### Аннотация

**Цели.** Получить высокодисперсные порошки молибдата хрома(III)  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$  твердофазным синтезом и исследовать их пористую структуру.

**Методы.** Смесь порошков оксидов  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{MoO}_3$  после перемешивания в воде просушивали на воздухе и подвергали термообработке в температурном интервале 600–800°C. После термообработки продукты идентифицировали методами рентгенофазового и седиментационного анализа. Величину удельной поверхности измеряли адсорбционным статическим методом Брунауэра–Эммета–Теллера, а параметры пористости — методом Баррета–Джойнера–Халенды (ВЖН, Barrett–Joyner–Halenda).

**Результаты.** Рассчитана свободная энергия Гиббса  $\Delta G$  реакции между оксидами хрома(III) и молибдена(VI). Показано, что процесс характеризуется значительной отрицательной величиной  $\Delta G$ . При этом энергия Гиббса слабо зависит от температуры. Получены чистые по данным рентгеновского анализа высокодисперсные порошки молибдата хрома(III) с удельной поверхностью 15.3–29.7  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . С использованием изотерм адсорбции–десорбции азота при помощи модели ВЖН исследованы объем, диаметр и распределение пор по размерам.

**Выводы.** Показано, что порошки  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$  имеют мезопористую структуру и характеризуются бимодальной системой пор, состоящей из небольших пор с размерами 2–3 нм и более крупных пор с размерами от 15 до 30 нм.

### Ключевые слова

твердофазный синтез, порошок, оксид, хром, молибдат, поры, удельная поверхность

**Поступила:** 11.09.2024

**Доработана:** 18.09.2024

**Принята в печать:** 22.10.2024

### Для цитирования

Мирошниченко М.Н., Колосов В.Н. Высокодисперсные порошки молибдата хрома(III), полученные твердофазным синтезом. *Тонкие химические технологии.* 2024;19(6):547–554. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-6-547-554>

RESEARCH ARTICLE

# Highly dispersed chromium(III) molybdate powders obtained by solid phase synthesis

Marina N. Miroshnichenko✉, Valery N. Kolosov

Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Center “Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, 184209 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: m.miroshnichenko@ksc.ru

## Abstract

**Objectives.** To obtain highly dispersed powders of chromium(III) molybdate  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$  by solid phase synthesis and to study their porous structure.

**Methods.** After stirring in water, a mixture of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and  $\text{MoO}_3$  oxide powders was dried in air and subjected to heat treatment in the temperature range of 600–800°C. After heat treatment, the products were identified by X-ray phase and sedimentation analysis. The specific surface area was measured using the Brunauer–Emmett–Teller static adsorption method. Porosity parameters were measured using the Barrett–Joyner–Halenda (BJH) method.

**Results.** The Gibbs free energy  $\Delta G$  of the reaction between chromium and molybdenum oxides was calculated and it was shown that the process is characterized by a significant negative value of  $\Delta G$ . Concurrently, the Gibbs energy exhibits a relatively weak dependence on temperature. The highly dispersed chromium(III) molybdate powders with specific surface area of 15.3–29.7  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  obtained in this way were pure according to X-ray diffraction analysis. A study of the volume, diameter, and pore size distribution was conducted through the utilization of nitrogen adsorption–desorption isotherms in accordance with the BJH model.

**Conclusions.** It was demonstrated that  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$  powders possess a mesoporous structure and are distinguished by a bimodal pore system comprising small pores with a diameter of 2–3 nm and larger pores with a diameter ranging from 15 to 30 nm.

## Keywords

solid-phase synthesis, powder, oxide, chromium, molybdate, pores, specific surface area

Submitted: 11.09.2024

Revised: 18.09.2024

Accepted: 22.10.2024

## For citation

Miroshnichenko M.N., Kolosov V.N. Highly dispersed chromium(III) molybdate powders obtained by solid phase synthesis. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(6):547–554. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-6-547-554>

## ВВЕДЕНИЕ

Молибдат хрома(III)  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$  относится к семейству химических соединений с общей формулой  $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ , где А — трехвалентный переходный металл или лантаноид, М — молибден или вольфрам [1–6]. Эти соединения обладают особыми структурными, тепловыми, магнитными и электрическими свойствами. Они характеризуются фазовым переходом от низкотемпературной моноклинной структуры ( $P21/a$ ) к высокотемпературной орторомбической структуре ( $Pbcn$ ). Обе структуры являются микропористыми, образуя открытые межузельные бескатионные каркасы, состоящие из связанных вершинами октаэдров  $\text{AO}_6$  и тетраэдров  $\text{MO}_4$ , где каждый октаэдр  $\text{AO}_6$  соединяется с тетраэдрами  $\text{MO}_4$  общим атомом кислорода. В орторомбической модификации соединения  $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$  проявляют отрицательное тепловое расширение, причины которого пока точно

не установлены [7]. Материалы с отрицательным тепловым расширением обладают большим потенциалом для создания композитов с регулируемым коэффициентом теплового расширения [8]. На основе соединений  $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$  можно создавать функциональные материалы различного назначения. В частности, молибдат хрома(III) является ферромагнетиком [9] и характеризуется двумя различными механизмами проводимости [10]. Ниже температуры структурного фазового перехода (около 650 К)  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$  является полупроводником  $p$ -типа, а выше — полупроводником  $n$ -типа. Молибдат хрома(III) также проявляет каталитическую активность и может использоваться в качестве катализатора при окислении спирта, дегидрирования  $n$ -октана и других реакциях [11–14].

Для получения  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$  используют механо-синтез [15, 16], твердофазный синтез [17], золь-гель метод [9], соосаждение растворимой соли хрома и молибденовой кислоты [18], совместное разложение

смеси бихромата и парамолибдата аммония с последующим прокаливанием образующегося продукта [19]. Известные методы имеют недостатки, которые обусловлены длительностью процесса, необходимостью поддержания постоянной величины pH растворов реагентов, а также наличием гидролитических процессов в растворах. Кроме того, получаемые порошки молибдата хрома(III) имеют недостаточно высокую удельную поверхность. Так, например, поверхность порошков, полученных с использованием механосинтеза, составляет  $1.3\text{--}3.6\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$  [15].

Цель настоящей работы — получение высокодисперсных порошков молибдата хрома(III) твердофазным синтезом и исследование их пористой структуры.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве прекурсоров использовали оксиды  $\text{MoO}_3$  (ч., ТУ 6-094471-77, ООО «Химреактивснаб», Россия) и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Оксид хрома(III) получали прокалкой дихромата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (х.ч., ГОСТ 3763-76<sup>1</sup>, ООО «Химреактивснаб»). Порошки оксидов  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{MoO}_3$  взвешивали в соответствии со стехиометрическим отношением хрома и молибдена в соединении  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Затем оксиды перемешивали в воде в соотношении фаз твердая/жидкая = 1 : 5 с помощью верхнеприводной мешалки RW16basic (IKA, Германия) в течение 3 ч. Скорость вращения мешалки  $320\text{ мин}^{-1}$ . После перемешивания смесь сушили на воздухе при температуре  $80\text{--}85^\circ\text{C}$ . После сушки смесь термообработывали в муфельной лабораторной высокотемпературной печи (ООО «Сикрон», Россия) сначала при температуре  $600^\circ\text{C}$  в течение 5 ч, а затем проводили повторную термообработку в интервале  $700\text{--}800^\circ\text{C}$  в течение 6 ч.

Фазовый анализ реагентов и полученных продуктов определяли с помощью дифрактометра XRD-6000 фирмы Shimadzu (Япония) ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение) с использованием базы дифрактометрических данных ICDD PDF-2<sup>2</sup>. Средний размер частиц  $D$  порошка  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$  оценивали в предположении, что они имеют сферическую форму, по формуле:

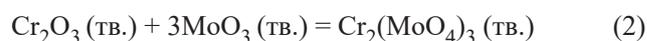
$$D = \frac{6}{S_{\text{ВЕТ}} \cdot \rho}, \quad (1)$$

где  $S_{\text{ВЕТ}}$  — удельная поверхность порошка,  $\rho$  — плотность  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Величину удельной поверхности измеряли адсорбционным статическим методом Брунауэра–Эммета–Теллера (ВЕТ,

Brunauer–Emmett–Teller), а параметры пористости — методом Баррета–Джойнера–Халенды (ВН, Barrett–Joyner–Halenda) на приборе Micrometrics TriStar II 3020 (Micrometrics Instrument Corporation, США) с использованием изотерм адсорбции–десорбции азота. Распределение частиц порошков по размеру анализировали на фотометрическом седиментометре ФСХ-6К (ООО «Лабнауцприбор», Россия).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для синтеза молибдата хрома(III) использовали твердофазную реакцию между оксидами соответствующих металлов:



Свободная энергия Гиббса  $\Delta G$  реакции (2) была рассчитана в зависимости от температуры (рис. 1).

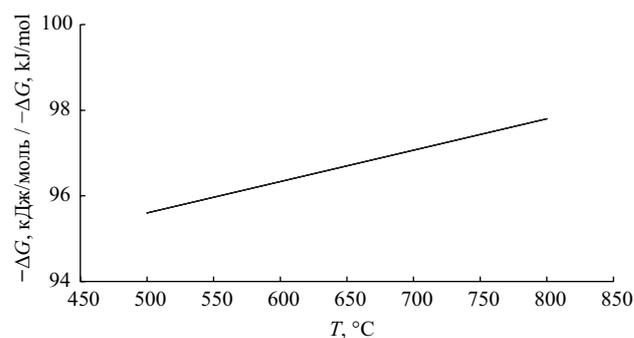


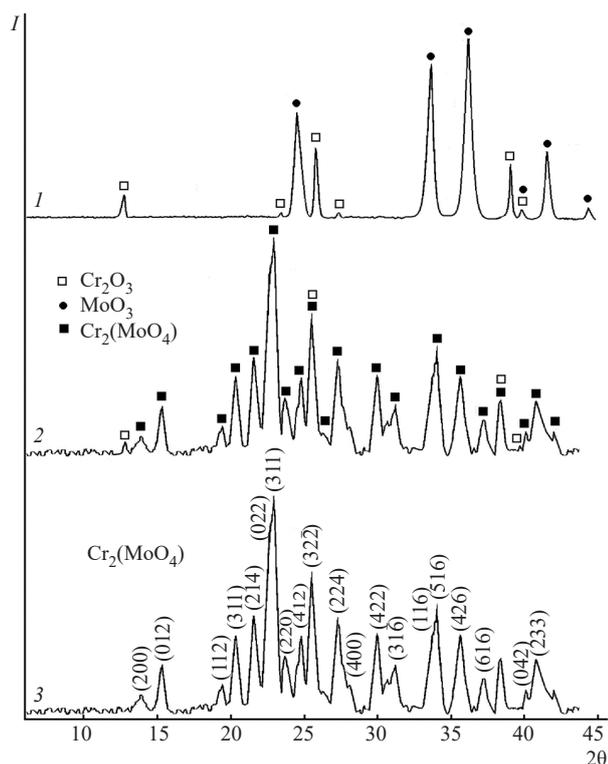
Рис. 1. Зависимость свободной энергии Гиббса  $\Delta G$  от температуры реакции получения молибдата хрома(III)

Fig. 1. Gibbs free energy  $\Delta G$  as a function of the reaction temperature for the formation of chromium(III) molybdate

Расчет проводили энтропийным методом с учетом агрегатного состояния участников реакции. Необходимые значения термодинамических величин оксидов и молибдата хрома, использованные при расчетах, были взяты из [20, 21]. Реакция (2) является энергетически выгодной для синтеза в выбранном температурном диапазоне. При этом энергия Гиббса слабо зависит от температуры. Чистые по данным рентгенофазового анализа порошки молибдата хрома(III) были получены в результате двукратного спекания шихты. Дифрактограммы исходной шихты и продуктов реакции после ее термообработки приведены на рис. 2.

<sup>1</sup> ГОСТ 3763-76. Государственный стандарт Союза ССР. Реактивы. Аммоний двуххромовокислый. Технические условия. М.: ИПК Издательство стандартов; 1998 г. [GOST 3763-76. State Standard of the USSR. Reagents. Ammonium bichromate. Specifications. Moscow: IPK Izdatelstvo Standartov; 1998.]

<sup>2</sup> <https://www.icdd.com/pdf-2/>. Дата обращения 22.11.2022. / Accessed November 22, 2022.



**Рис. 2.** Диффрактограммы исходной смеси оксидов металлов (1) и после термообработки (2, 3). Условия спекания: (2) 600°C, 5 ч + 800°C, 4 ч; (3) 600°C, 5 ч + 800°C, 6 ч

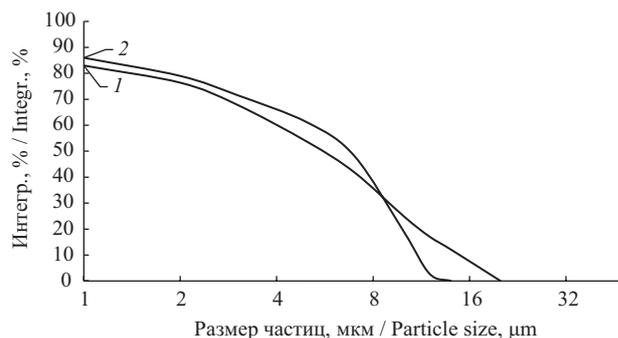
**Fig. 2.** Initial mixture of metal oxides (1) and the resulting diffractogram after heat treatment (2, 3). Sintering conditions: (2) 600°C, 5 h + 800°C, 4 h; (3) 600°C, 5 h + 800°C, 6 h

Были получены порошки молибдата хрома(III) с удельной поверхностью 15.3–29.6 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>. Типичное интегральное распределение частиц в порошках по размерам приведено на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что, несмотря на большое различие в величине удельной поверхности, порошки по гранулометрическому составу различаются незначительно. Частицы размером менее 9 мкм составляют примерно 70%, менее 2 мкм — 25%. Согласно расчетам по формуле (1) средний размер частиц Cr<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> находится в интервале 60–115 нм. Таким образом, исходя из величины удельной поверхности порошков, можно предположить, что частицы порошка молибдата хрома значительно агломерированы. Агломерация приводит к образованию пористого материала.

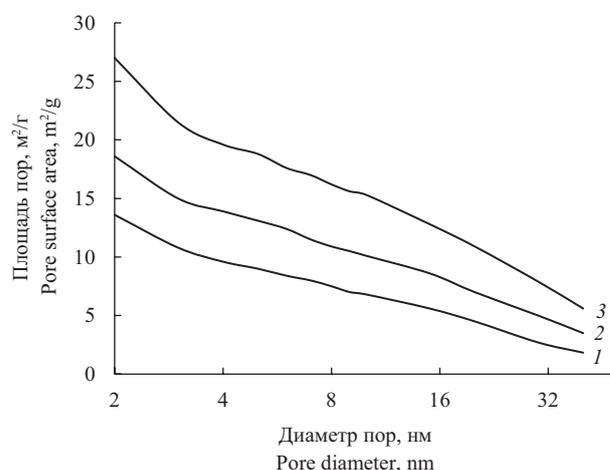
Зависимость суммарной поверхности пор от их среднего диаметра приведена на рис. 4.

Видно, что для полученных порошков их общая поверхность практически равна суммарной поверхности пор. Следовательно, внешняя поверхность частиц молибдата хрома(III) вносит незначительный вклад в общую поверхность порошка по сравнению с развитой внутренней пористой



**Рис. 3.** Интегральное распределение частиц порошков Cr<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> по размерам. Удельная поверхность порошков: (1) 15.3 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>, (2) 29.7 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>

**Fig. 3.** Integral particle size distribution of Cr<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> powders. Specific surface area of powders: (1) 15.3 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>, (2) 29.7 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>

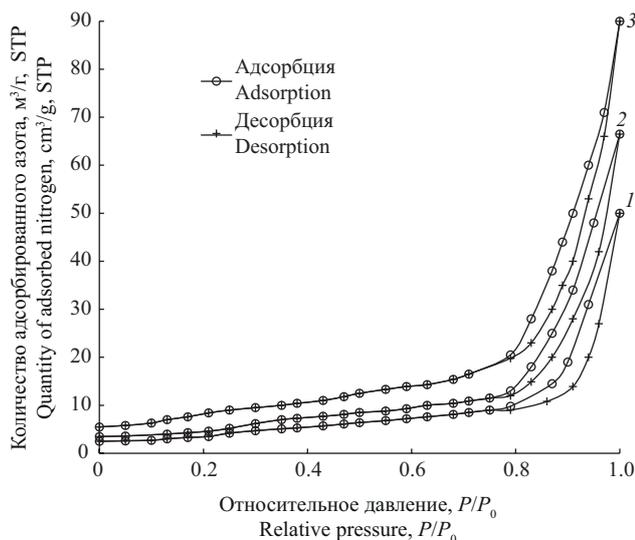


**Рис. 4.** Зависимости суммарной поверхности пор от их среднего диаметра для порошков Cr<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Удельная поверхность порошков: (1) 15.3, (2) 20.3, (3) 29.7 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>

**Fig. 4.** Dependencies of the total pore surface on their average diameter for Cr<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> powders. Specific surface area of powders: (1) 15.3, (2) 20.3, (3) 29.7 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>

поверхностью. Вид изотерм адсорбции–десорбции порошков Cr<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> приведен на рис. 5. Видно, что порошки демонстрирует изотермы IV типа по классификации IUPAC с петлями гистерезиса H3. Такие изотермы характерны для мезопористых веществ, которые представляют собой неупорядоченные агрегаты, образующие поры щелевидной формы [22, 23]. При повышении удельной поверхности порошков с 15.3 до 29.6 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup> изотермы адсорбции–десорбции показывают увеличение количества адсорбируемого азота (рис. 5). Это является следствием повышения пористости материала.

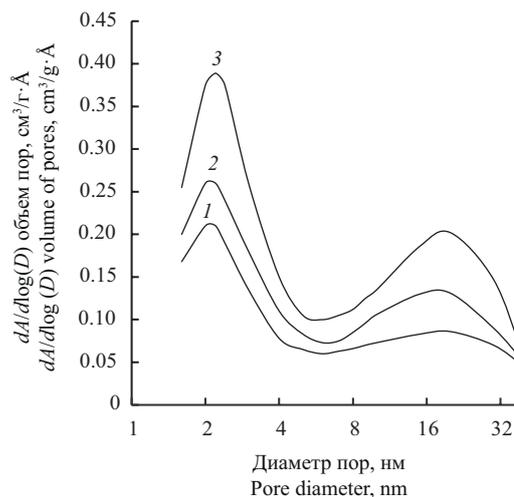
Как видно из рис 6, для порошков молибдата хрома(III) имеет место бимодальное распределение пор по размерам в мезопористой области.



**Рис. 5.** Изотермы адсорбции–десорбции азота порошков  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$  (STP — стандартные температура 273.15 К (0°C, 32°F) и давление 105 Па (100 кПа, 1 бар)).  
Удельная поверхность порошков:  
(1) 15.3, (2) 20.3, (3) 29.7  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

**Fig. 5.** Nitrogen adsorption–desorption isotherms of  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$  powders (STP is the standard temperature of 273.15 K (0°C, 32°F) and pressure of exactly 105 Pa (1 atm, 1 bar)).  
Specific surface area of powders:  
(1) 15.3, (2) 20.3, (3) 29.7  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

Такие материалы в настоящее время привлекают все большее внимание. При их использовании в катализаторах, эти материалы эффективно снижают диффузионное сопротивление и повышают каталитическую эффективность гетерогенных реакций [24–26]. По данным работы [27], бимодальное распределение пор обусловлено наличием в порошках твердых агрегатов, в которых существует два типа пор. Один тип — это мелкие внутриагрегатные поры, другой — более крупные межагрегатные поры. Согласно этому определению для полученных порошков молибдата хрома(III) внутриагрегатные поры составляют 2–3 нм, в то время как межагрегатные поры имеют более широкое распределение 15–30 нм. Изменяя условия термобработки исходной смеси оксидов металлов можно изменять в порошках количество пор. С увеличением удельной поверхности порошков молибдата хрома(III) объем пор обоих типов увеличивается (рис. 6).



**Рис. 6.** Распределение пор в порошках  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ .  
Удельная поверхность порошков:  
(1) 15.3, (2) 20.3, (3) 29.7  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

**Fig. 6.** Pore distribution in  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$  powders.  
Specific surface area of powders:  
(1) 15.3, (2) 20.3, (3) 29.7  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Твердофазным методом при температуре 600–800°C синтезированы чистые по данным рентгеновского анализа высокодисперсные порошки молибдата хрома(III) с удельной поверхностью 15.3–29.7  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Порошки характеризуются бимодальным распределением пор. Внутриагрегатные поры составляют 2–3 нм, в то время как межагрегатные поры находятся на уровне 15–30 нм. Полученные порошки могут быть использованы в качестве прекурсоров при создании катализаторов.

### Вклад авторов

**М.Н. Мирошниченко** — синтез соединений, написание текста статьи.

**В.Н. Колосов** — обработка результатов, написание текста статьи.

### Authors' contributions

**M.N. Miroshnichenko** — synthesis of compounds, writing the text of the article.

**V.N. Kolosov** — processing experimental results, writing the text of the article.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tyagi A.K., Achary S.N., Mathews M.D. Phase Transition and Negative Thermal Expansion in  $A_2(\text{MoO}_4)_3$  System ( $A=\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Al}^{3+}$ ). *J. Alloys Compd.* 2002;339(1–2):1377–1383. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)02003-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)02003-5)
2. Liu J., Sharma N. Thermal Evolution and Phase Transitions in Electrochemically Activated  $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ . *Inorg. Chem.* 2019;58(9):9964–9973. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01116>
3. Pudge G.J.F., Hutchings G.J., Kondrat S.A., Morrison K., Perkins E.F., Rushbya A.V., Bartley J.K. Iron molybdate catalysts synthesised via dicarboxylate decomposition for the partial oxidation of methanol to formaldehyde. *Catal. Sci. Technol.* 2022;12(14):4552–4560. <http://doi.org/10.1039/D2CY00699E>
4. Dias A.P.S., Rijo B., Kiennemann A., Portela M.F. Methanol oxidation over iron molybdate catalysts. Main and side reactions kinetics. *Appl. Catal. A Gen.* 2023;658(5):119118. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2023.119118>
5. Gurusamy L., Karuppasamy L., Anandan S., Liu C.-H., Wu J.J. Recent advances on metal molybdate-based electrode materials for supercapacitor application. *J. Energy Storage.* 2024;79(2):110122. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.110122>
6. El-Aryan Y.F., Melhi S. Adsorption Study of Eriochrome Black T Dye on Polyacrylonitrile Chromium molybdate Composite. *Russ. J. Appl. Chem.* 2024. <https://doi.org/10.1134/S1070427224020125>
7. Miller W., Smith C.W., Mackenzie D.S., Evans K.E. Negative thermal expansion: a review. *J. Mater. Sci.* 2009;44(20):5441–5451. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3692-4>
8. Zhang Z., Sun W., Zheng Q., Liu H., Zhou M., Wang W., Chen X. Tuning the Phase Transition Temperature of  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$  by A-site Substitution of Scandium. *Ceram. Int.* 2018;44(18):22165–22171. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.329>
9. Battle P.D., Cheetham A.K., Harrison W.T.A., Pollard N.J., Faber J. The Structure and Magnetic Properties of Chromium(III) Molybdate. *J. Solid State. Chem.* 1985;58(2):221–225. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(85\)90238-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(85)90238-5)
10. Ansari T.H., Yadava Y.P. Electrical Conduction in Polycrystalline Chromium Molybdate. *Mater. Lett.* 1990;9(11):469–473. [https://doi.org/10.1016/0167-577x\(90\)90120-b](https://doi.org/10.1016/0167-577x(90)90120-b)
11. Popov T.S., Popov B.I., Bibin V.N., Bliznakov G.M., Borekov G.K. Catalytic Properties of Chromium-Molybdenum Oxide Catalysts in Methanol Oxidation. *React. Kinet. Catal. Lett.* 1975;3(2):169–175. <https://doi.org/10.1007/bf02187510>
12. Oudghiri-Hassani H. Synthesis, Characterization and Application of Chromium Molybdate for Oxidation of Methylene Blue Dye. *J. Mater. Environ. Sci.* 2018;9(2):1051–1057. <https://doi.org/10.26872/jmes.2018.9.3.117>
13. Yadagiri M., Ramakrishna S., Ravi G., Suresh P., Sreenu K., Jaya-Prakash D., Vithal M. Preparation, Characterization and Photocatalytic Studies of  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$  and Nitrogen-Doped  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ . *Chem. Chem. Technol.* 2015;9(4):391–399. <https://doi.org/10.23939/chcht09.04.391>
14. Bandaru H., Mahomed A.S., Singh S., Friedrich H.B. The Effect of Varying the Metal Ratio in a Chromium Molybdate Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of *n*-octane. *Mol. Catal.* 2018;460(9):74–82. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.09.017>
15. Klissurski D., Mancheva M., Iordanova R., Kunev B. Synthesis of  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$  from Mechanically Activated Precursors. *Химия в интересах устойчивого развития.* 2005;13(2):229–232.

## REFERENCES

1. Tyagi A.K., Achary S.N., Mathews M.D. Phase Transition and Negative Thermal Expansion in  $A_2(\text{MoO}_4)_3$  System ( $A=\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Al}^{3+}$ ). *J. Alloys Compd.* 2002;339(1–2):1377–1383. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)02003-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)02003-5)
2. Liu J., Sharma N. Thermal Evolution and Phase Transitions in Electrochemically Activated  $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ . *Inorg. Chem.* 2019;58(9):9964–9973. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01116>
3. Pudge G.J.F., Hutchings G.J., Kondrat S.A., Morrison K., Perkins E.F., Rushbya A.V., Bartley J.K. Iron molybdate catalysts synthesised via dicarboxylate decomposition for the partial oxidation of methanol to formaldehyde. *Catal. Sci. Technol.* 2022;12(14):4552–4560. <http://doi.org/10.1039/D2CY00699E>
4. Dias A.P.S., Rijo B., Kiennemann A., Portela M.F. Methanol oxidation over iron molybdate catalysts. Main and side reactions kinetics. *Appl. Catal. A Gen.* 2023;658(5):119118. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2023.119118>
5. Gurusamy L., Karuppasamy L., Anandan S., Liu C.-H., Wu J.J. Recent advances on metal molybdate-based electrode materials for supercapacitor application. *J. Energy Storage.* 2024;79(2):110122. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.110122>
6. El-Aryan Y.F., Melhi S. Adsorption Study of Eriochrome Black T Dye on Polyacrylonitrile Chromium molybdate Composite. *Russ. J. Appl. Chem.* 2024. <https://doi.org/10.1134/S1070427224020125>
7. Miller W., Smith C.W., Mackenzie D.S., Evans K.E. Negative thermal expansion: a review. *J. Mater. Sci.* 2009;44(20):5441–5451. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3692-4>
8. Zhang Z., Sun W., Zheng Q., Liu H., Zhou M., Wang W., Chen X. Tuning the Phase Transition Temperature of  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$  by A-site Substitution of Scandium. *Ceram. Int.* 2018;44(18):22165–22171. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.329>
9. Battle P.D., Cheetham A.K., Harrison W.T.A., Pollard N.J., Faber J. The Structure and Magnetic Properties of Chromium(III) Molybdate. *J. Solid State. Chem.* 1985;58(2):221–225. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(85\)90238-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(85)90238-5)
10. Ansari T.H., Yadava Y.P. Electrical Conduction in Polycrystalline Chromium Molybdate. *Mater. Lett.* 1990;9(11):469–473. [https://doi.org/10.1016/0167-577x\(90\)90120-b](https://doi.org/10.1016/0167-577x(90)90120-b)
11. Popov T.S., Popov B.I., Bibin V.N., Bliznakov G.M., Borekov G.K. Catalytic Properties of Chromium-Molybdenum Oxide Catalysts in Methanol Oxidation. *React. Kinet. Catal. Lett.* 1975;3(2):169–175. <https://doi.org/10.1007/bf02187510>
12. Oudghiri-Hassani H. Synthesis, Characterization and Application of Chromium Molybdate for Oxidation of Methylene Blue Dye. *J. Mater. Environ. Sci.* 2018;9(2):1051–1057. <https://doi.org/10.26872/jmes.2018.9.3.117>
13. Yadagiri M., Ramakrishna S., Ravi G., Suresh P., Sreenu K., Jaya-Prakash D., Vithal M. Preparation, Characterization and Photocatalytic Studies of  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$  and Nitrogen-Doped  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ . *Chem. Chem. Technol.* 2015;9(4):391–399. <https://doi.org/10.23939/chcht09.04.391>
14. Bandaru H., Mahomed A.S., Singh S., Friedrich H.B. The Effect of Varying the Metal Ratio in a Chromium Molybdate Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of *n*-octane. *Mol. Catal.* 2018;460(9):74–82. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.09.017>
15. Klissurski D., Mancheva M., Iordanova R., Kunev B. Synthesis of  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$  from Mechanically Activated Precursors. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya = Chemistry for Sustainable Development.* 2005;13(2):229–232(in Russ.).

16. Батанов А.А., Румянцев Р.Н., Горянская В.А., Ильин А.А., Ильин А.П. Механохимический синтез молибдатов хрома(III) на основе различных прекурсоров. *Вестник ТвГУ. Серия: Химия*. 2020;1(39):96–109. <https://doi.org/10.26456/vtchem2020.1.11>
17. Шурдумов Г.К., Тлихуряева М.М., Карданова Ю.Л., Шурдумов Б.К. Твердофазный синтез высокодисперсного молибдата хрома(III) на основе системы  $\text{Cr}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-MoO}_3$ . *Химия в интересах устойчивого развития*. 2016;24:805–810. <https://doi.org/10.15372/KhUR20160611>
18. Плясова Л.М., Кефели Л.М. Рентгенографическое исследование молибдатов хрома и алюминия. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1967;3(5):906–908.
19. Бутуханов В.Д., Гетьман Е.И., Мохосоев М.В. Взаимодействие молибдата лития с молибдатом хрома. *Журн. неорган. химии*. 1972;17(4):1169–1171.
20. Binnewies M., Mike E. *Thermochemical Data of Elements and Compounds*. Wenham: Wiley-VCH Verlag GmbH; 2002. 936 p. <https://doi.org/10.1002/9783527618347>
21. Тамм М.Е., Третьяков Ю.Д. *Неорганическая химия*: в 3 т. М.: Академия; 2004. Т.1. 240 с.
22. Sing K.S.W. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl. Chem.* 1985;57(4):603–619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
23. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 2015;87(9):1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
24. Yu J., Wang G., Cheng B., Zhou M. Effects of Hydrothermal Temperature and Time on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Bimodal Mesoporous  $\text{TiO}_2$  Powders. *Appl. Catal. B: Environmental*. 2007;69(3–4):171–180. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.06.022>
25. Yang L., Guo M., Zhang F., Jing Y., Wang Y., Luo G. Controllable Preparation of  $\gamma$ -Alumina Nanoparticles with Bimodal Pore Size Distribution in Membrane Dispersion Microreactor. *Particuology*. 2018;41(12):1–10. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2018.04.001>
26. Fuentes-Quezada E., de la Llave E., Halac E., Jobbágy M., Viva F.A., Bruno M.M., Corti H.R. Bimodal Mesoporous Hard Carbons from Stabilized Resorcinol-Formaldehyde Resin and Silica Template with Enhanced Adsorption Capacity. *Chem. Eng. J.* 2019;360(3):631–644. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.235>
27. Kumar K.-N.P., Kumar J., Keizer K. Effect of Peptization on Densification and Phase-Transformation Behavior of Sol-Gel-Derived Nanostructured Titania. *J. Am. Ceram. Soc.* 1994;77(5):1396–1400. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb05426.x>
16. Batanov A.A., Rumyantsev R.N., Goryanskaya V.A., Il'in A.A., Il'in A.P. Mechanochemical synthesis of chromium(III) molybdates on the basis of various precursors. *Vestnik Tverskogo Gosudarstvennogo Universiteta. Seriya: Khimiya = Herald of Tver State University. Series: Chemistry*. 2020;1(39):96–109 (in Russ.). <https://doi.org/10.26456/vtchem2020.1.11>
17. Shurdumov G.K., Tlikhuryaeva M.M., Kardanova Yu.L., Shurdumov B.K. Solid-phase synthesis of highly dispersed chromium(III) molybdate based on the  $\text{Cr}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-MoO}_3$  system. *Khimiya v interesakh ustoichivogo razvitiya = Chemistry for Sustainable Development*. 2016;24:805–810 (in Russ.). <https://doi.org/10.15372/KhUR20160611>
18. Plyasova L.M., Kefeli L.M. X-ray study of chromium and aluminum molybdates. *Izvestiya AN SSSR. Neorganicheskoe Materialy*. 1967;3(5):906–908 (in Russ.).
19. Butukhanov V.D., Get'man E.I., Mokhosoev M.V. Interaction of lithium molybdate with chromium molybdate. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*. 1972;17(4):1169–1171 (in Russ.).
20. Binnewies M., Mike E. *Thermochemical Data of Elements and Compounds*. Wenham: Wiley-VCH Verlag GmbH; 2002. 936 p. <https://doi.org/10.1002/9783527618347>
21. Tamm M.E., Tretyakov Yu.D. *Neorganicheskaya khimiya (Inorganic Chemistry)*: in 3 v. Moscow: Akademiya; 2004. V.1. 240 p. (in Russ.).
22. Sing K.S.W. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl. Chem.* 1985;57(4):603–619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
23. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 2015;87(9):1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
24. Yu J., Wang G., Cheng B., Zhou M. Effects of Hydrothermal Temperature and Time on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Bimodal Mesoporous  $\text{TiO}_2$  Powders. *Appl. Catal. B: Environmental*. 2007;69(3–4):171–180. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.06.022>
25. Yang L., Guo M., Zhang F., Jing Y., Wang Y., Luo G. Controllable Preparation of  $\gamma$ -Alumina Nanoparticles with Bimodal Pore Size Distribution in Membrane Dispersion Microreactor. *Particuology*. 2018;41(12):1–10. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2018.04.001>
26. Fuentes-Quezada E., de la Llave E., Halac E., Jobbágy M., Viva F.A., Bruno M.M., Corti H.R. Bimodal Mesoporous Hard Carbons from Stabilized Resorcinol-Formaldehyde Resin and Silica Template with Enhanced Adsorption Capacity. *Chem. Eng. J.* 2019;360(3):631–644. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.235>
27. Kumar K.-N.P., Kumar J., Keizer K. Effect of Peptization on Densification and Phase-Transformation Behavior of Sol-Gel-Derived Nanostructured Titania. *J. Am. Ceram. Soc.* 1994;77(5):1396–1400. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb05426.x>

## Об авторах

**Мирошниченко Марина Николаевна**, к.т.н., научный сотрудник, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» (ИХТРЭМС КНЦ РАН) (184209, Россия, г. Апатиты, Мурманская обл., Академгородок, д. 26а). E-mail: m.miroshnichenko@ksc.ru. ResearcherID P-9964-2017, Scopus Author ID 8522192100, SPIN-код РИНЦ 7948-2708, <https://orcid.org/0000-0002-5925-4561>

**Колосов Валерий Николаевич**, д.т.н., главный научный сотрудник, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» (ИХТРЭМС КНЦ РАН) (184209, Россия, г. Апатиты, Мурманская обл., Академгородок, д. 26а). E-mail: v.kolosov@ksc.ru. ResearcherID Q-8446-2017, Scopus Author ID 35275498200, SPIN-код РИНЦ 1801-2839, <https://orcid.org/0000-0002-4749-236X>

## About the authors

**Marina N. Miroshnichenko**, Cand. Sci. (Eng.), Researcher, Tananaev Institute of Chemistry — Subdivision of the Federal Research Center “Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences” (ICT KSC RAS) (26a, Akademgorodok, Apatity, Murmansk oblast, 184209, Russia). E-mail: m.miroshnichenko@ksc.ru. ResearcherID P-9964-2017, Scopus Author ID 8522192100, RSCI SPIN-code 7948-2708, <https://orcid.org/0000-0002-5925-4561>

**Valery N. Kolosov**, Dr. Sci. (Eng.), Chief Researcher, Tananaev Institute of Chemistry — Subdivision of the Federal Research Center “Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences” (ICT KSC RAS) (26a, Akademgorodok, Apatity, Murmansk oblast, 184209, Russia). E-mail: v.kolosov@ksc.ru. ResearcherID Q-8446-2017, Scopus Author ID 35275498200, RSCI SPIN-code 1801-2839, <https://orcid.org/0000-0002-4749-236X>

Математические методы и информационные системы  
в химической технологии

Mathematical methods and information systems  
in chemical technology

УДК 519.245, 678.7

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-6-555-564>

EDN XAITKL



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

## Компьютерное моделирование процесса синтеза бутадиен-стирольного каучука: влияние подачи регулятора на характеристики продукта

Т.А. Михайлова✉, С.А. Мустафина

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, 450076 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: T.A.Mihailova@yandex.ru

### Аннотация

**Цели.** Развитие математических подходов и алгоритмов анализа влияния различных способов подачи регулятора в каскад реакторов с учетом выбора точек подачи на характеристики конечного продукта процесса сополимеризации с применением компьютерного моделирования.

**Методы.** При математическом моделировании процессов синтеза сополимеров применялся статистический подход (метод Монте-Карло). Разработанный авторами алгоритм основан на вычислении вероятностей осуществления элементарных реакций исследуемого процесса. В случае непрерывного производства сополимера в каскаде реакторов необходимо учитывать, что время пребывания каждой частицы реакционной смеси в реакторе подчиняется вероятностному распределению. Реализация алгоритма позволяет имитировать образование макромолекул сополимера на уровне частиц, что дает возможность вычислять его усредненные молекулярные характеристики и исследовать микроструктуру на основе данных, полученных в результате моделирования.

**Результаты.** Методами математического моделирования построены зависимости характеристической вязкости от номера реактора и конверсии. Результаты расчетов показали удовлетворительное согласование с экспериментальными данными, полученными на производстве. Построены зависимости молекулярно-массового распределения сополимера, среднемассовой молекулярной массы и коэффициента микрогетерогенности от номера реактора для различных режимов подачи регулятора — в две и/или три точки каскада реакторов. Анализ результатов моделирования и расчетов подтвердил влияние способа добавления регулятора в реакторы каскада на молекулярные характеристики сополимера.

**Выводы.** Анализ структуры молекулярных звеньев бутадиен-стирольного сополимера показал снижение среднемассовой молекулярной массы конечного продукта и увеличение его жесткости при трехточечном режиме регулирования процесса.

### Ключевые слова

сополимеризация, каскад реакторов, бутадиен, стирол, третичный додецилмеркаптан, статистическое моделирование, метод Монте-Карло, молекулярно-массовое распределение, полидисперсность, микрогетерогенность

Поступила: 28.06.2024

Доработана: 26.07.2024

Принята в печать: 21.10.2024

### Для цитирования

Михайлова Т.А., Мустафина С.А. Компьютерное моделирование процесса синтеза бутадиен-стирольного каучука: влияние подачи регулятора на характеристики продукта. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(6):555–564. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-6-555-564>

RESEARCH ARTICLE

# Computer modeling of the synthesis of styrene–butadiene rubber: Influence of the feed of a chain transfer agent on the characteristics of the product

Tatiana A. Mikhailova✉, Svetlana A. Mustafina

Ufa University of Science and Technology, Ufa, 450076 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: T.A.Mikhailova@yandex.ru

## Abstract

**Objectives.** To develop mathematical approaches and algorithms for analyzing the influence of various methods for feeding a chain transfer agent to a cascade of reactors, taking into account the choice of feed points on the characteristics of the final product of copolymerization using computer modeling.

**Methods.** The processes of synthesis of copolymers were mathematically modeled using a statistical approach (Monte Carlo method). The developed algorithm is based on calculating the probabilities of elementary reactions in the process under study. In the case of continuous production of the copolymer in a cascade of reactors, it must be taken into account that the residence time of each particle of the reaction mixture in the reactor is subject to a probability distribution. The algorithm models the formation of copolymer macromolecules at the particle level, permitting the average molecular characteristics of the copolymer to be calculated and its microstructure to be studied based on modeling results.

**Results.** The dependencies of the intrinsic viscosity on the reactor number and conversion were constructed by means of mathematical modeling. The calculation results showed satisfactory agreement with the experimental data obtained in production. The dependencies of the molecular weight distribution of the copolymer, the weight-average molecular weight, and the microheterogeneity index on the reactor number were constructed for various methods of feed of the chain transfer agent, i.e., to two and/or three points of the reactor cascade. The modeling and calculation results confirmed the influence of the method of adding the chain transfer agent to the cascade reactors on the molecular characteristics of the copolymer.

**Conclusions.** The analysis of the structure of the molecular units of the styrene–butadiene copolymer showed a decrease in the weight-average molecular weight of the final product and an increase in its stiffness in the case of the three-point feed of the chain transfer agent.

## Keywords

copolymerization, reactor cascade, butadiene, styrene, tertiary dodecyl mercaptan, statistical modeling, Monte Carlo method, molecular weight distribution, polydispersity, microheterogeneity

Submitted: 28.06.2024

Revised: 26.07.2024

Accepted: 21.10.2024

## For citation

Mikhailova T.A., Mustafina S.A. Computer modeling of the synthesis of styrene–butadiene rubber: Influence of the feed of a chain transfer agent on the characteristics of the product. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(6):555–564. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-6-555-564>

## ВВЕДЕНИЕ

В современной индустрии производство синтетических материалов, в частности каучука, является одной из ключевых отраслей, способствующих прогрессу в различных областях, таких как автомобилестроение, химическая промышленность, медицина и других. Тем не менее разработка, модификация и оптимизация технологических процессов их производства остаются актуальными задачами, требующими учета множества факторов и параметров.

Натуральный каучук не обладает необходимыми качествами для создания качественных резинотехнических изделий, вследствие этого существует большое разнообразие видов синтетического каучука. В основе его изготовления в промышленных условиях лежат процессы полимеризации/сополимеризации [1]. Получаемый продукт, в отличие от натурального каучука, устойчив к влиянию окружающей среды, высокоэластичен и выдерживает низкие температуры. Формирующийся в процессе материал впоследствии перерабатывается в резину посредством вулканизации.

Бутадиен-стирольный синтетический каучук из группы каучуков общего назначения является наиболее распространенным по сравнению с другими каучуками крупной тоннажности. В мировом производстве его доля составляет чуть более 30%. Он используется для изготовления различных резинотехнических изделий (автомобильных ковриков, шлангов, обувных подошв, кабельной изоляции и т.п.), при этом основной областью применения является изготовление шин для легковых автомобилей [2].

В производстве синтетических каучуков на основе бутадиена и стирола осуществляется процесс свободно-радикальной бутадиен-стирольной сополимеризации в водной эмульсии. Данный процесс осуществляется при низких температурах (5–6°C) в непрерывном режиме одновременно в нескольких аппаратах, объединенных в каскад из 9–12 реакторов с мешалкой, который представлен на рис. 1 в качестве составляющей схемы производства. При этом непрерывно осуществляется поступление потока реакционной смеси в первый реактор каскада и вывод продуктов взаимодействия из последнего реактора [3]. Описанный подход проведения процесса значительно снижает затраты на эксплуатацию реакторов, продлевает общий срок службы, обеспечивает устойчивость технологического процесса и, следовательно, стабильность выпускаемого продукта [4].

Одним из важных технологических параметров, влияющих на свойства полимерного продукта, является режим подачи регулятора, т.е. его количество, скорость подачи, точки подачи и момент времени подачи.

Изменение режима подачи регулятора может существенно повлиять на молекулярную массу, структуру и свойства формируемого продукта, что напрямую связано с его эксплуатационными характеристиками [5].

Математическое моделирование процессов полимеризации и сополимеризации играет важную роль в изучении различных аспектов их протекания, а, соответственно, и в оптимизации рассматриваемых процессов [6]. Исследования на основе построения математической модели ориентированы на вычисление характеристик формируемого сополимера и продукта, получаемого на его основе, на поиск режимов оптимизации управления параметрами процесса и анализ их взаимного влияния в условиях промышленного производства [7].

Цель данной работы заключается в исследовании влияния различных режимов подачи регулятора в каскад реакторов на характеристики сополимерного продукта на основе компьютерной имитации процесса. Проведение вычислительных экспериментов на основе компьютерной модели способствует существенному снижению издержек на проведение экспериментов в лабораторных и, особенно, в промышленных условиях в режиме реального времени.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Ранее авторами в работах [8, 9] был предложен алгоритм моделирования процесса сополимеризации, протекающего в непрерывном режиме в каскаде реакторов. Данный алгоритм основан на методе Монте-Карло согласно подходу, предложенному

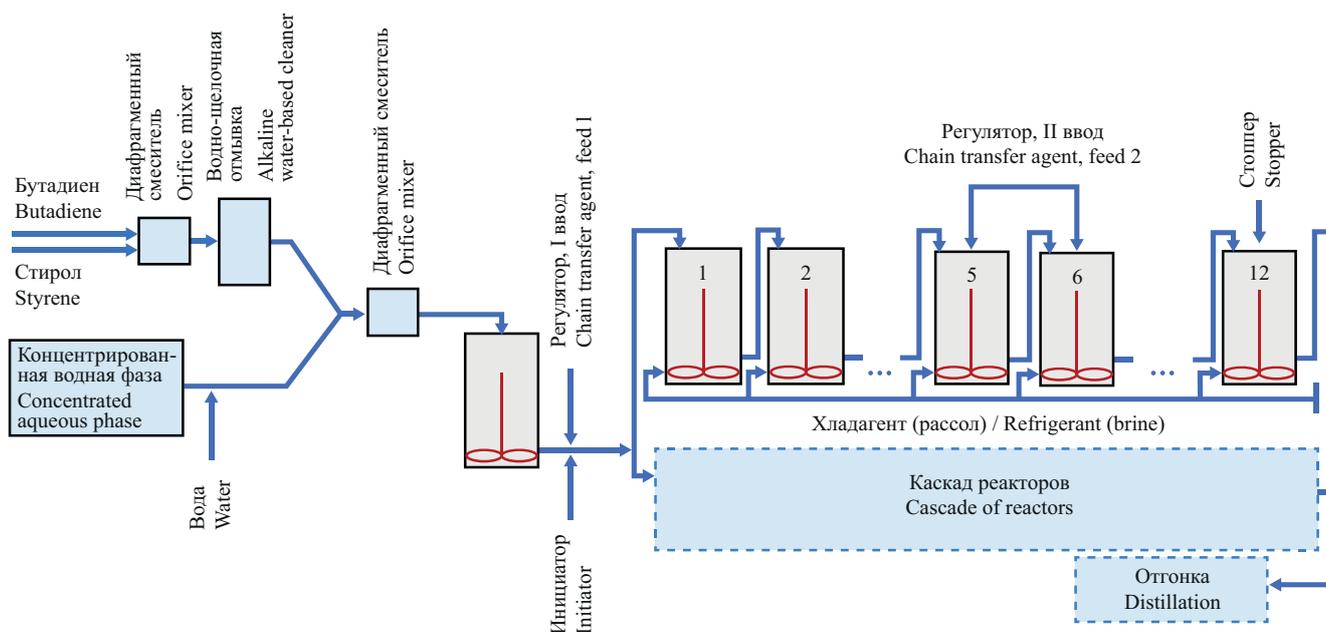


Рис. 1. Схема непрерывного производства синтетического каучука путем эмульсионной сополимеризации бутадиена со стиролом

Fig. 1. Scheme of continuous production of synthetic rubber by emulsion copolymerization of butadiene with styrene

Д. Гиллеспи [10, 11]. Основой алгоритма является цикл, включающий следующую последовательность этапов, которые реализуются в определенные моменты времени:

- вычисление скоростей реакций при текущем соотношении частиц в реакторе;
- расчет вероятностей их осуществления на основе значений скоростей и последовательное их расположение на отрезке  $[0, 1]$ ;
- генерация случайного числа на том же отрезке, определение части отрезка, которая содержит случайное число, и выбор соответствующей части отрезка реакции;
- имитация выбранной реакции на уровне изменения количества соответствующих типов частиц реакционной смеси (например, увеличение длины растущих макромолекул и уменьшение количества мономеров при имитации реакции роста и т.п.).

Условием остановки цикла является достижение определенного условия, например, получение предварительно заданного значения конверсии мономеров.

Поскольку синтез бутадиен-стирольного каучука в промышленных условиях протекает в непрерывном режиме параллельно в нескольких реакторах каскада, следует принимать во внимание, что каждому элементу реакционной смеси свойственно свое время пребывания в реакторе. В рамках предлагаемой модели стоит отметить, что время пребывания является случайной величиной, характеризующейся вероятностной функцией распределения  $p(t)$  [12].

Вероятности того, какие реакции могут происходить в каждом из реакторов каскада в конкретный момент времени, зависят напрямую от того, какие типы частиц реакционной смеси (мономер, инициатор, регулятор, макромолекулы сополимера) и в каком количестве находятся в этих реакторах.

Выбранной для моделирования реакции ставится в соответствие время ее осуществления:

$$\Delta t = \frac{1}{R_{\text{sum}}} \ln\left(\frac{1}{r_p}\right),$$

здесь  $R_{\text{sum}}$  аккумулирует значения всех скоростей, возможных к осуществлению элементарных реакций, вероятность которых не является нулевой,  $r_p$  — случайное число, сгенерированное на отрезке  $[0, 1]$ .

Вероятность события — нахождение исследуемой частицы в рассматриваемом реакторе каскада на протяжении времени от  $t$  до  $t + dt$  — задается величиной  $p(t)dt$ . Функция  $p(t)$  зависит от того, какой тип реактора применяется в технологии процесса. В данном случае реакторы в каскаде являются реакторами идеального смешения непрерывного действия, и  $p(t)$  представляет собой следующую зависимость:

$$p(t) = \left(\frac{n}{\tau}\right)^n \frac{t^{n-1}}{(n-1)!} e^{-\frac{nt}{\tau}}, \quad (1)$$

где  $\tau$  — среднее время нахождения частиц реакционной смеси в одном реакторе (ч),  $n$  — число аппаратов в каскаде реакторов [13].

На рис. 2 представлена зависимость, которая показывает, как по времени своего пребывания распределены компоненты реакционной смеси в случае использования в процессе каскада из 11 реакторов, имеющих объем  $10.8 \text{ м}^3$ , в которых смесь движется с объемным расходом потока  $C_f = 9.5982 \text{ м}^3/\text{ч}$ . Для заданных параметров среднее время пребывания частиц реакционной смеси в одном реакторе составляет  $1.125 \text{ ч}$ , чему соответствует на графике пик представленной кривой.

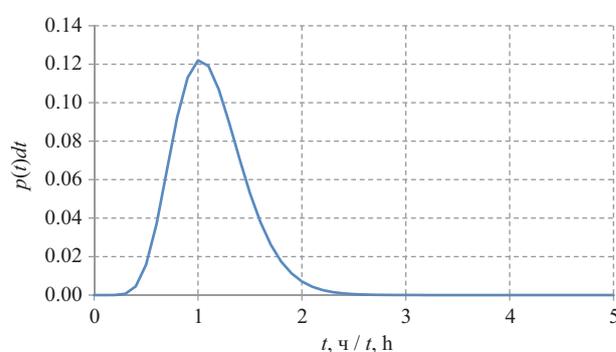


Рис. 2. Распределение по времени пребывания в каскаде из 11 реакторов

Fig. 2. Residence time distribution in a cascade of 11 reactors

Чтобы сымитировать протекание процесса сополимеризации в каскаде реакторов идеального смешения непрерывного действия, нужно для каждой составляющей смеси (молекулы и макромолекулы) определить время пребывания в текущем реакторе, используя распределение (1). В этом случае для отрезка времени от 0 до  $t_{\text{max}}$  подбирается такой шаг разбиения  $dt$ , чтобы события, соответствующие всем вариантам времени пребывания, образовывали полную группу событий. В рассматриваемом на рис. 2 случае таким отрезком времени является отрезок от 0 до 5 ч с шагом 0.1 ч.

Чтобы для каждой отдельной частицы реакционной смеси определить, какой промежуток времени она находилась в рассматриваемом реакторе, генерируется новое случайное значение из отрезка  $[0, 1]$  и подбирается значение  $f$ , чтобы выполнялось следующее неравенство:

$$\sum_{i=1}^{f-1} p((f-1) \cdot dt) < r_p < \sum_{i=1}^f p(f \cdot dt).$$

Это характеризует, в какой части отрезка находится сгенерированное значение, и, соответственно, для рассматриваемой частицы время пребывания в текущем реакторе будет определено как  $f \cdot dt$ . Поэтому нужно дополнительно следить за моментом времени перевода частиц реакционной смеси в следующий реактор после того, как истекло время их пребывания в текущем реакторе.

В результате проводится моделирование формирования сополимера в каскаде последовательно-соединенных реакторов. В рамках модели учитывается постоянное поступление в первый реактор исходной смеси частиц различного типа и отвод образовавшегося сополимера. Данный подход к рассмотрению молекул смеси и макромолекул продукта на уровне частиц позволяет перейти к вычислению его характеристик — молекулярно-массовых и вязкостных.

Данные о всех частицах, участвующих в процессе, в том числе и сформированных во время его осуществления, можно узнать в любой момент времени, при достижении конкретных значений конверсии мономеров, а также в точке выхода из каждого реактора. Подобный подход позволяет получать следующую информацию для каждого реактора:

- количество частиц каждого мономера, инициатора и регулятора;
- количество активных и неактивных макромолекул каждого типа, длину цепи и структуру состава каждой из них; в том случае, если дополнительно сохранять данные о том, какие два или три звена цепи находятся в конце, можно описать, из каких типов диад и триад звеньев состоит структура макромолекул соединения через доли их содержания;
- молекулярно-массовые (среднечисленная  $M_n$  и среднемассовая  $M_w$  молекулярные массы, молекулярно-массовое распределение — ММР) и вязкостные характеристики сополимерного продукта (характеристическая вязкость и вязкость по Муни) [14–15].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Авторами была создана программа для проведения вычислительных экспериментов. В результате на основе представленного подхода проводился расчет процесса сополимеризации бутадиена со стиролом в нескольких реакторах идеального смешения непрерывного действия, последовательно составляющих каскад (для реализации применялись языки программирования C# и Visual C++).

Проведение вычислительных экспериментов позволило оценить влияние производственной рецептуры или режима подачи различных реагентов на свойства образующегося сополимера или продукта, получаемого на его основе. В частности, рассмотрим, какое воздействие на свойства оказывает изменение

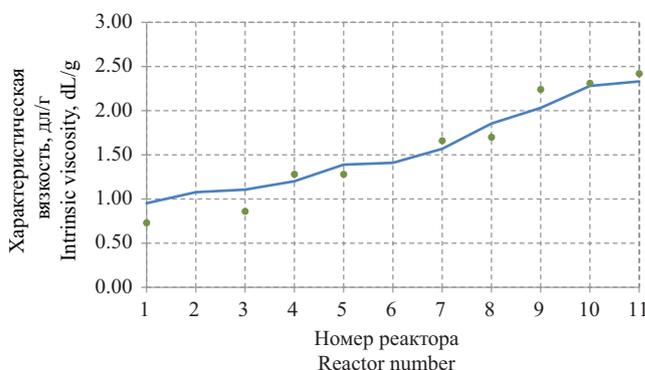
режима подачи регулятора на примере ведения процесса в каскаде из 11 реакторов идеального смешения непрерывного действия при следующих значениях загружаемой смеси:

- массовая нагрузка по мономерам — 3.5 т/ч (100 массовых частей в час (мас.час./ч), дозировка бутадиена — 70 мас.час./ч, стирола — 30 мас.час./ч),
- дозировка инициатора (гидроперекись пинана) — 0.054 мас.час./ч,
- соотношение вода/мономеры = 220 : 100,
- рабочий объем реактора — 10.8 м<sup>3</sup>,
- объемный расход потока — 9.5982 м<sup>3</sup>/ч.

Экспериментальные данные для заданной рецептуры (таблица) получены в центральной заводской лаборатории АО «СНХЗ» (Республика Башкортостан) [8]. Для контроля молекулярной массы сополимера применен регулятор *трет*-додецилмеркаптан с подачей в несколько точек каскада реакторов. Регулятор непрерывно подавался в первый реактор в количестве 0.125 мас.час./ч и в третий и шестой реакторы в количестве 0.027 мас.час./ч.

По предложенному авторами подходу проведен вычислительный эксперимент № 1, имитирующий 30 ч ведения процесса согласно описанной рецептуре. Полученные результаты сравнивались с результатами производственного эксперимента (таблица).

На рис. 3 изображено, как меняется характеристическая вязкость сополимера на протяжении каскада реакторов. На рис. 4 представлена аналогичная зависимость от общей конверсии мономеров. Можно отметить, что в первом реакторе каскада результат вычислительного эксперимента отклонялся максимально от производственных данных (30%), но далее со временем протекания процесса на выходе из последнего реактора каскада расхождение составило 3.6%, что демонстрирует согласование результатов экспериментов.



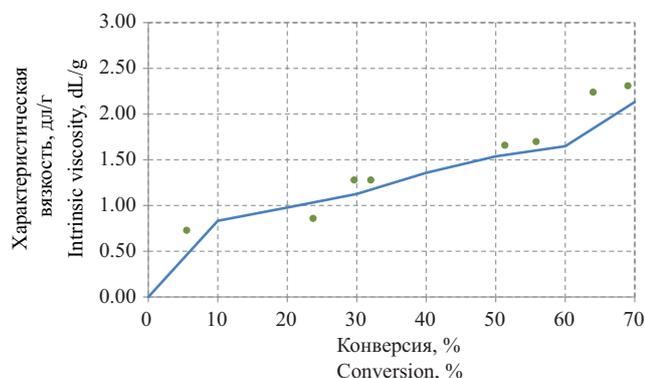
**Рис. 3.** Изменение расчетных (линия) и экспериментальных (точки) значений характеристической вязкости в зависимости от номера реактора

**Fig. 3.** Dependencies of the calculated (line) and experimental (points) values of intrinsic viscosity along the reactor cascade

**Таблица.** Результаты проведения эксперимента на производстве

**Table.** Results of production experiment

| Номер реактора<br>Reactor number | Вязкость по Муни<br>Mooney viscosity | Характеристическая вязкость, дл/г<br>Intrinsic viscosity, dL/g | Конверсия мономеров, %<br>Monomer conversion, % |
|----------------------------------|--------------------------------------|--|---|
| 1                                | –                                    | 0.73   | 5.5   |
| 2                                | –                                    | –  | 14.1  |
| 3                                | –                                    | 0.86   | 23.7  |
| 4                                | –                                    | 1.28   | 29.6  |
| 5                                | –                                    | 1.28   | 32.0  |
| 6                                | –                                    | –  | 41.8  |
| 7                                | 38                                   | 1.66   | 51.3  |
| 8                                | –                                    | 1.70   | 55.8  |
| 9                                | 79                                   | 2.24   | 64.0  |
| 10                               | –                                    | 2.31   | 69.0  |
| 11                               | 87                                   | 2.42   | 70.4  |

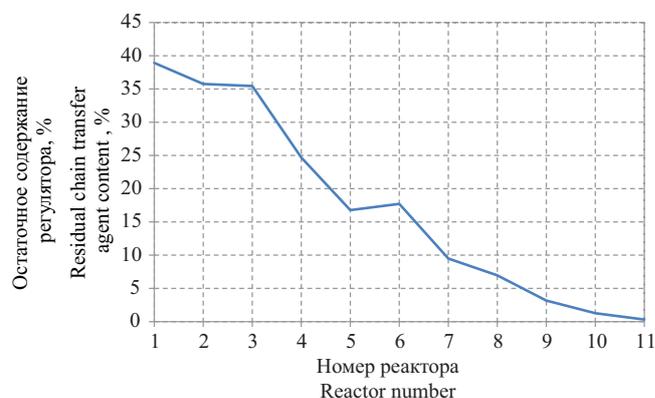


**Рис. 4.** Изменение расчетных (линия) и экспериментальных (точки) значений характеристической вязкости в зависимости от конверсии мономеров

**Fig. 4.** Dependencies of the calculated (line) and experimental (points) values of intrinsic viscosity on conversion of monomers

Поведение кривой характеристической вязкости образующегося сополимера связано с изменением количества регулятора в реакторах каскада (рис. 5). Более половины загруженной порции регулятора расходуется в первом и втором реакторах, что существенно замедляет в них темп роста характеристической вязкости по сравнению с реакторами второй половины каскада.

Добавочная подача регулятора происходит во второй раз в третий реактор, а в третий раз в шестой реактор каскада. В результате можно наблюдать, что характеристическая вязкость продукта меняется медленно — с 1.10 дл/г в третьем реакторе до 1.41 дл/г в шестом реакторе, но в силу активного расходования частиц регулятора и, соответственно, их меньшего количества в последних реакторах каскада можно наблюдать активный рост молекулярной массы и характеристической вязкости сополимера.

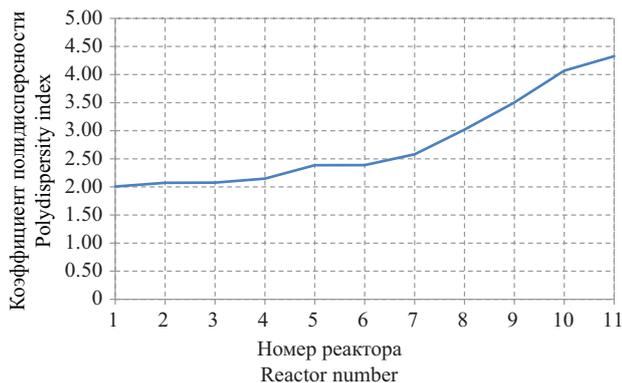


**Рис. 5.** Изменение расчетного остаточного содержания регулятора относительно начального количества в зависимости от номера реактора

**Fig. 5.** Dependence of the calculated residual chain transfer agent content along the reactor cascade

Аналогичное изменение также можно наблюдать и на графике, демонстрирующем, как повышается полидисперсность сополимера — отношение средне-массовой молекулярной массы к среднечисленной — с увеличением порядкового номера реактора (рис. 6). Изменение значений в реакторах каскада происходит в диапазоне от 2 ед. до 4.3 ед., что соответствует стандартам для бутадиен-стирольного каучука, получаемого в результате низкотемпературной свободно-радикальной сополимеризации [3].

Молекулярно-массовое распределение отражает картину дифференциации макромолекул с различной молекулярной массой в сополимере, т.е. в каком пропорциональном соотношении они находятся. Для его построения по данным о всех цепях сформированного сополимера, полученным после проведения вычислительного эксперимента, по аналогии



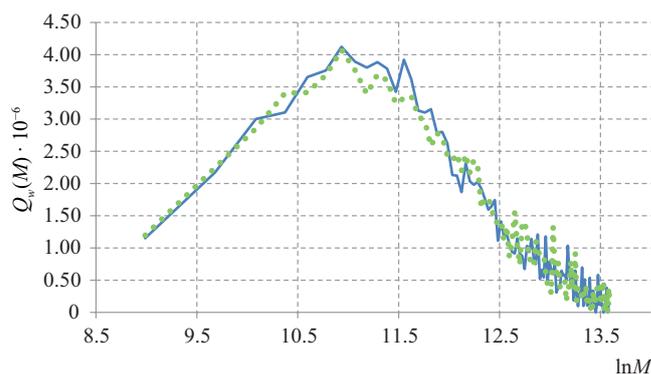
**Рис. 6.** Изменение вычисленных значений коэффициента полидисперсности в зависимости от номера реактора

**Fig. 6.** Calculated polydispersity dependence along the reactor cascade

с проведением гель-хроматографии необходимо фракционировать «мертвые» макромолекулы сополимера, покинувшие последний реактор каскада. Для этого формируются группы (фракции), молекулярная масса макромолекул в которых отличается друг от друга на величину  $\Delta M$ . Далее для каждой сформированной группы вычисляется отношение суммы молекулярных масс макромолекул группы к сумме молекулярных масс макромолекул всех групп, т.е. массовая доля фракции, которую необходимо нормализовать, разделив полученное значение на  $\Delta M$  [8]. В рассматриваемом случае построенная кривая, отражающая изменение нормализованной массовой доли с увеличением массы группы, представлена на рис. 7 для двух временных точек — после 15 ч и после 30 ч имитации процесса.

Предлагаемый подход к моделированию и разработанная на его основе программа дают возможность изучить, как при изменении технологической схемы ведения процесса сополимеризации в промышленных условиях или его рецептуры меняется микроструктура сополимера, т.е. исследовать последовательности соединения звеньев бутадиена и стирола в макромолекулах. Далее в работе рассмотрим дополнительные варианты непрерывной подачи регулятора и их влияние на показатели продукта, при этом сохраняя его общее количество на прежнем уровне:

- в две точки с большим количеством регулятора во второй половине каскада реакторов: первая точка (1-й реактор) — 0.125 мас.час./ч, вторая точка (6-й реактор) — 0.054 мас.час./ч (вычислительный эксперимент № 2);
- в три точки с иным распределением регулятора: первая точка (1-й реактор) — 0.109 мас.час./ч, вторая точка (3-й реактор) — 0.035 мас.час./ч,



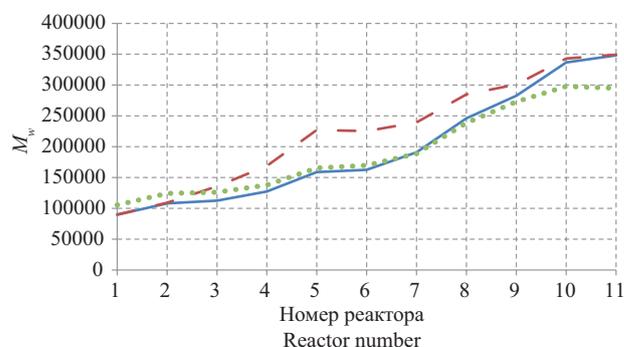
**Рис. 7.** Дифференциальная кривая ММР сополимера: пунктир — 15 ч, сплошная линия — 30 ч имитации процесса

**Fig. 7.** Differential molecular weight distribution curve of the copolymer after 15 h (dotted line) and 30 h (solid line) of process modeling

третья точка (6-й реактор) — 0.035 мас.час./ч (вычислительный эксперимент № 3).

Далее на рисунках линией представлены зависимости, полученные в результате применения трехточечного режима подачи регулятора согласно производственному эксперименту (вычислительный эксперимент № 1), крупным пунктиром — в результате применения двухточечного режима подачи регулятора (вычислительный эксперимент № 2), мелким пунктиром — в результате применения трехточечного режима подачи с иным распределением регулятора (вычислительный эксперимент № 3).

На рис. 8–9 можно увидеть, как именно меняются среднемассовая молекулярная масса сополимера и коэффициент микрогетерогенности в реакторах каскада для описанных выше вариантов подачи регулятора (зависимость количества остаточного содержания регулятора от относительного начального количества



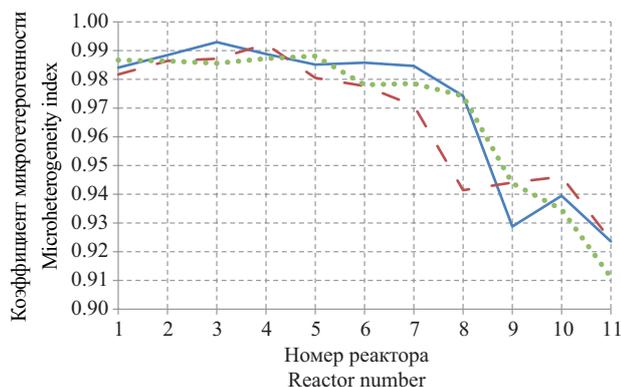
**Рис. 8.** Зависимость значений среднемассовой молекулярной массы от номера реактора

**Fig. 8.** Dependencies of the weight-average molecular weight along the reactor cascade

от номера реактора каскада для каждого случая представлена на рис. 10).

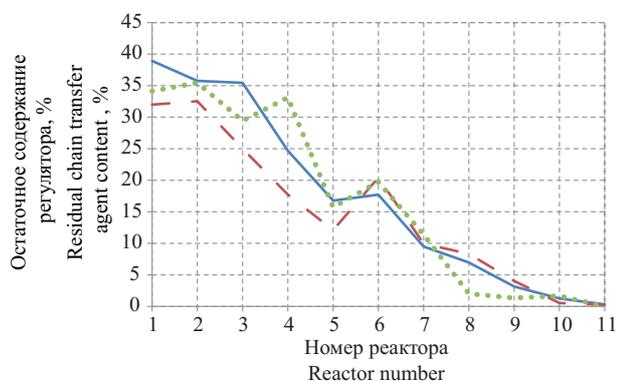
На рис. 11–13 изображены зависимости изменения долей различных типов диад в макромолекулах сополимера от номера реактора в результате применения режима подачи регулятора в первый, третий и шестой реакторы каскада в соответствии со схемой проведения эксперимента на производстве.

Можно отметить, что изменение способа добавления регулятора в каскад реакторов — выбор точек подачи — оказывает влияние на характеристики формируемого сополимера, а именно трехточечная подача регулятора способствует снижению средне-массовой молекулярной массы образующегося продукта, сужению диапазона изменения коэффициента микрогетерогенности и соответствующему снижению склонности к образованию длинных блоков в сополимере.



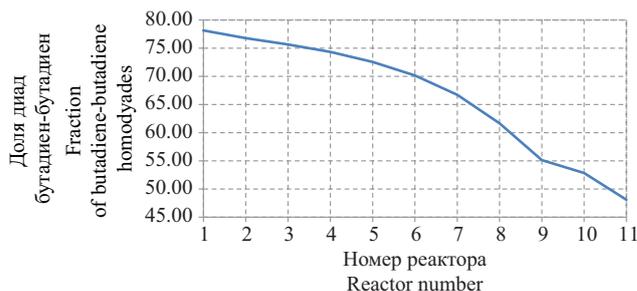
**Рис. 9.** Динамика коэффициента микрогетерогенности сополимера в зависимости от номера реактора

**Fig. 9.** Dependencies of the microheterogeneity index of the copolymer along the reactor cascade



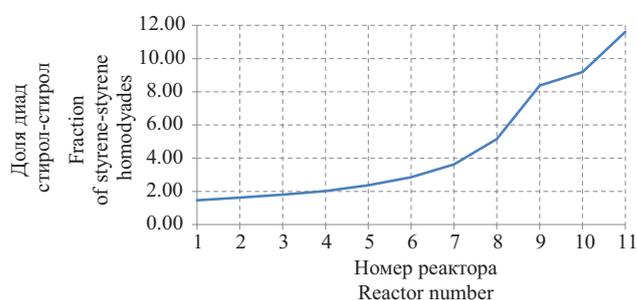
**Рис. 10.** Изменение расчетного остаточного содержания регулятора относительно начального количества в зависимости от номера реактора

**Fig. 10.** Calculated residual chain transfer agent content dependencies along the reactor cascade



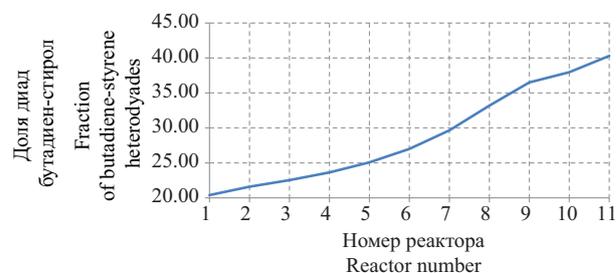
**Рис. 11.** Изменение доли гомодиад «бутадиев–бутадиев» в цепях сополимера от порядкового номера реактора

**Fig. 11.** Dependence of the fraction of butadiene–butadiene homodyads in copolymer chains along the reactor cascade



**Рис. 12.** Изменение доли гомодиад «стирол–стирол» в цепях сополимера от порядкового номера реактора

**Fig. 12.** Dependence of the fraction of styrene–styrene homodyads in copolymer chains along the reactor cascade



**Рис. 13.** Изменение доли гетеродиад «бутадиев–стирол» в цепях сополимера от порядкового номера реактора

**Fig. 13.** Dependence of the fraction of butadiene–styrene heterodyads in copolymer chains along the reactor cascade

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, предложенный подход, основанный на имитации формирования макромолекул бутадиев-стирольного сополимера методом Монте-Карло, адекватно описывает его производство, проводящееся непрерывным способом в каскаде реакторов идеального смешения. Благодаря информации, полученной в ходе моделирования, можно исследовать молекулярно-массовые и вязкостные

свойства формируемого сополимера в динамике при постоянном расходе сырья и различных вариантах технологической рецептуры производства, что позволяет оценивать влияние используемого в производстве режима. На основании результатов проведенных вычислительных экспериментов отмечено: с увеличением времени ведения процесса растет доля высокомолекулярных фракций сополимера. Это происходит по причине увеличения содержания гомоциклов стирола в формирующихся цепях сополимера, а это, в свою очередь, делает менее эластичным продукт, производящийся на его основе. Дробная подача регулятора в три реактора способствует тому, что молекулярная масса конечного продукта уменьшается, сужается разброс значений коэффициента микрогетерогенности и, как следствие, снижается вероятность образования длинных блоков в сополимере.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аржаков М.С. и др. *Высокомолекулярные соединения*; под ред. А.Б. Зезина. М.: Юрайт; 2024. 340 с. ISBN 978-5-534-01322-1
2. Carpio R.R., Feital T., Câmara M.M., et al. Digital Twin for the SBR Cold Emulsion Copolymerization Process. *Macromol. React. Eng.* 2024;18(3):2300055. <https://doi.org/10.1002/mren.202300055>
3. Кирпичников П.А., Береснев В.В., Попова Л.М. *Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука*. М.: Альянс; 2017. 224 с.
4. Маевский В.К. Стабилизация показателей качества полимера в химическом реакторе. *Известия СПбГИ (ТУ)*. 2022;60(86):75–82. <https://doi.org/10.36807/1998-9849-2022-60-86-75-82>
5. Кафаров В.В., Дорохов И.Н. *Системный анализ процессов химической технологии: основы стратегии*. М.: Юрайт; 2018. 499 с. ISBN 978-5-534-06991-4
6. Gartner III T.E., Jayaraman A. Modeling and simulations of polymers: A Roadmap. *Macromolecules*. 2019;52(3): 755–786. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b01836>
7. Аверко-Антонович И.Ю., Бикмуллин Р.Т. *Методы исследования свойств полимеров*: учебное пособие. Казань: КГТУ; 2002. 603 с. ISBN 5-7882-0221-3
8. Михайлова Т.А., Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А. *Исследование процессов промышленного синтеза полимеров методами математического моделирования с применением технологий облачных вычислений*: монография. Уфа: Уфимский университет науки и технологий, РИЦ; 2023. 164 с.
9. Михайлова Т.А., Мифтахов Э.Н., Насыров И.Ш., Мустафина С.А. Моделирование непрерывного процесса свободно-радикальной сополимеризации бутадиена со стиролом методом Монте-Карло. *Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий*. 2016;2(68):210–217. <https://doi.org/10.20914/2310-1202-2016-2-210-217>

## Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-21-00186, <https://rscf.ru/project/24-21-00186/>.

## Acknowledgments

The research was supported by the Russian Science Foundation grant No. 24-21-00186, <https://rscf.ru/project/24-21-00186/>.

## Вклад авторов

Все авторы в равной степени внесли вклад в исследовательскую работу.

## Authors' contribution

All authors equally contributed to the research work.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare no conflict of interest.*

## REFERENCES

1. Arzhakov M.S., et al. *Vysokomolekulyarnye soedineniya (Molecular Compounds)*. Moscow: Yurait; 2024. 340 p. (in Russ.). ISBN 978-5-534-01322-1
2. Carpio R.R., Feital T., Câmara M.M., et al. Digital Twin for the SBR Cold Emulsion Copolymerization Process. *Macromol. React. Eng.* 2024;18(3):2300055. <https://doi.org/10.1002/mren.202300055>
3. Kirpichnikov P.A., Beresnev V.V., Popova L.M. *Al'бом tekhnologicheskikh skhem osnovnykh proizvodstv promyshlennosti sinteticheskogo kauchuka (Album of Technological Schemes of the Main Productions of the Synthetic Rubber Industry)*. Moscow: Al'yans; 2017. 224 p. (in Russ.).
4. Maevskii V.A. Stabilization of polymer quality indicators in a chemical reactor. *Izvestiya Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo instituta (tekhnicheskogo universiteta) = Bulletin of the Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University)*. 2022;60(86):75–82 (in Russ.). <https://doi.org/10.36807/1998-9849-2022-60-86-75-82>
5. Kafarov V.V., Dorokhov I.N. *Sistemnyi analiz protsessov khimicheskoi tekhnologii: osnovy strategii (System Analysis of Chemical Technology Processes: Fundamentals of Strategy)*. Moscow: Yurait; 2018. 499 p. (in Russ.). ISBN 978-5-534-06991-4
6. Gartner III T.E., Jayaraman A. Modeling and simulations of polymers: A Roadmap. *Macromolecules*. 2019;52(3): 755–786. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b01836>
7. Averko-Antonovich I.Yu., Bikmullin R.T. *Metody issledovaniya svoistv polimerov (Methods for Studying the Properties of Polymers)*. Textbook. Kazan: KSTU; 2002. 603 p. (in Russ.). ISBN 5-7882-0221-3
8. Mikhailova T.A., Miftakhov E.N., Mustafina S.A. *Issledovanie protsessov promyshlennogo sinteza polimerov metodami matematicheskogo modelirovaniya s primeneniem tekhnologii oblachnykh vychislenii (Study of the Processes of Industrial Synthesis of Polymers by Mathematical Modeling Methods with Cloud Computing Technologies)*. Monograph. Ufa: Editorial and Publishing Center of UUST; 2023. 164 p. (in Russ.).

- Gillespie D. Exact Stochastic Simulation of Coupled Chemical Reactions. *J. Phys. Chem.* 1977;81(25):2340–2361. <https://doi.org/10.1021/j100540a008>
- Trigilio A.D., Marien Y.W., Van Steenberge P.H.M., et al. Gillespie-Driven kinetic Monte Carlo Algorithms to Model Events for Bulk or Solution (Bio)Chemical Systems Containing Elemental and Distributed Species. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020;59(41):18357–18386. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c03888>
- Арис Р. *Анализ процессов в химических реакторах*: пер. с англ. Л.: Химия; 1989. 327 с.
- Rawlings J.B., Ekerdt J.G. *Chemical Reactor Analysis and Design Fundamentals*. Madison: Nob Hill Publishing; 2002. 610 p.
- Mikhailova T., Mustafina S., Mikhailov V. Automation of data processing of the results of the chemical experiment on modeling the production of synthetic rubber using Microsoft Excel. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2021;2092(1):012003. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2092/1/012003>
- Miftakhov E., Mustafina S., Mikhailova T., et al. Application of cloud computing technologies for the study of physical and chemical processes. In: *The 2022 8th International Conference on Information Technology and Nanotechnology (ITNT)*. IEEE; 2022. 4 p. <https://doi.org/10.1109/ITNT55410.2022.9848608>
- Mikhailova T.A., Miftakhov E.N., Nasyrov I.Sh., Mustafina S.A. Modeling of continuous free-radical butadiene-styrene copolymerization process by the Monte Carlo method. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta inzhenernykh tekhnologii = Proceedings of the Voronezh State University of Engineering Technologies*. 2016;2(68):210–217 (in Russ.). <https://doi.org/10.20914/2310-1202-2016-2-210-217>
- Gillespie D. Exact Stochastic Simulation of Coupled Chemical Reactions. *J. Phys. Chem.* 1977;81(25):2340–2361. <https://doi.org/10.1021/j100540a008>
- Trigilio A.D., Marien Y.W., Van Steenberge P.H.M., et al. Gillespie-Driven kinetic Monte Carlo Algorithms to Model Events for Bulk or Solution (Bio)Chemical Systems Containing Elemental and Distributed Species. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020;59(41):18357–18386. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c03888>
- Aris R. *Анализ процессов в химических реакторах (Analysis of Processes in Chemical Reactors)*: transl. from Engl. Leningrad: Khimiya; 1989. 327 p. (in Russ.). [Aris R. *Introduction to the Analysis of Chemical Reactors*. NJ: Prentice Hall; 1965. 337 p.]
- Rawlings J.B., Ekerdt J.G. *Chemical Reactor Analysis and Design Fundamentals*. Madison: Nob Hill Publishing; 2002. 610 p.
- Mikhailova T., Mustafina S., Mikhailov V. Automation of data processing of the results of the chemical experiment on modeling the production of synthetic rubber using Microsoft Excel. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2021;2092(1):012003. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2092/1/012003>
- Miftakhov E., Mustafina S., Mikhailova T., et al. Application of cloud computing technologies for the study of physical and chemical processes. In: *The 2022 8th International Conference on Information Technology and Nanotechnology (ITNT)*. IEEE; 2022. 4 p. <https://doi.org/10.1109/ITNT55410.2022.9848608>

## Об авторах

**Михайлова Татьяна Анатольевна**, к.ф.-м.н., доцент, доцент кафедры математического и компьютерного моделирования, ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий» (УУНИТ) (450076, Россия, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32). E-mail: t.a.mikhailova@yandex.ru. Scopus Author ID 56177484100, ResearcherID Q-7593-2017, SPIN-код РИНЦ 3569-2170, <https://orcid.org/0000-0002-9096-4385>

**Мустафина Светлана Анатольевна**, д.ф.-м.н., профессор, проректор по цифровой трансформации, заведующий кафедрой математического и компьютерного моделирования, ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий» (УУНИТ) (450076, Россия, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32). E-mail: mustafina\_sa@mail.ru. Scopus Author ID 6603592002, ResearcherID O-6833-2015, SPIN-код РИНЦ 1120-5035, <https://orcid.org/0000-0002-6363-1665>

## About the authors

**Tatiana A. Mikhailova**, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Docent, Associate Professor, Department of Mathematical and Computer Modeling, Ufa University of Science and Technology (UUST) (32, Zaki Validi ul., Ufa, 450076, Russia). E-mail: t.a.mikhailova@yandex.ru. Scopus Author ID 56177484100, ResearcherID Q-7593-2017, RSCI SPIN-code 3569-2170, <https://orcid.org/0000-0002-9096-4385>

**Svetlana A. Mustafina**, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Vice-Rector for Digital Transformation, Head of the Department of Mathematical and Computer Modeling, Ufa University of Science and Technology (UUST) (32, Zaki Validi ul., Ufa, 450076, Russia). E-mail: mustafina\_sa@mail.ru. Scopus Author ID 6603592002, ResearcherID O-6833-2015, RSCI SPIN-code 1120-5035, <https://orcid.org/0000-0002-6363-1665>

Отпечатано в МИРЭА – Российском технологическом университете.

119454, РФ, Москва, пр-т Вернадского, д. 78.

Подписано в печать 27.12.2024.

Формат 60×90/8. Печать цифровая. Уч.-изд. листов 10.75.

Тираж 100 экз. Заказ № 2067.

Printed in MIREA – Russian Technological University.

78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russian Federation.

Signed to print on December 27, 2024.

Format 60×90/8. Digital print. С.p.l. 10.75.

100 copies. Order no. 2067.

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.

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.

