



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

ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

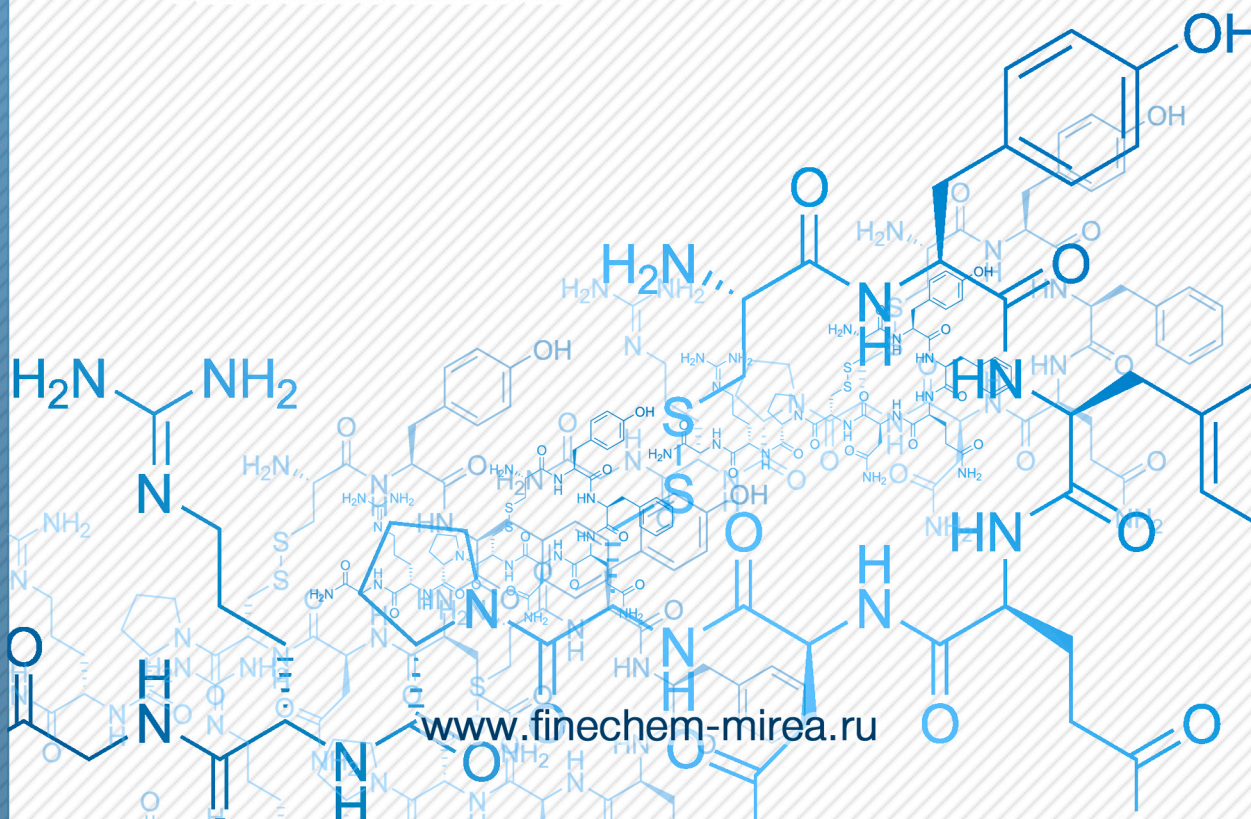
Fine Chemical Technologies

- | 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

20(3)

2025

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 20, № 3, 2025

Tonkie Khimicheskie Tekhnologii =
Fine Chemical Technologies.
Vol. 20, No. 3, 2025

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-3>
www.finechem-mirea.ru

**Тонкие химические технологии =
Fine Chemical Technologies
2025, том 20, № 3**

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

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

Редакция:

Зав. редакцией	к.т.н. Г.Д. Середина
Редактор	С.М. Мазина
Выпускающий редактор	Е.И. Куричева
Научные редакторы	д.х.н., проф. Т.М. Буслаева д.х.н., проф. А.А. Ищенко д.т.н., проф. А.В. Марков 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

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**

Мнение редакции может не совпадать с мнением авторов публикуемых в журнале статей.

**Tonkie Khimicheskie Tekhnologii =
Fine Chemical Technologies
2025, Vol. 20, No. 3**

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 the theoretical basis 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

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

Editorial staff:

Managing Editor	Cand. Sci. (Eng.) Galina D. Seredina
Editor	Sofya M. Mazina
Executive Editor	Elizaveta I. Kuricheva
Science editors	Dr. Sci. (Chem.), Prof. Tatyana M. Buslaeva Dr. Sci. (Chem.), Prof. Anatolii A. Ischenko Dr. Sci. (Eng.), Prof. Anatolii V. Markov Dr. Sci. (Chem.), Prof. 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

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**

The Editorial Board's viewpoint may not coincide with the viewpoint of the authors of the articles published in the journal.

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.

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.

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.

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.

Кардона Карлос Ариэль – PhD, профессор
Национального университета Колумбии, Манисалес,
Колумбия.
Scopus Author ID 7004278560,
<http://orcid.org/0000-0002-0237-2313>,
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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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

Anatolii I. Miroshnikov – Academician 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.

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.

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.

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.

Пакканен Тапани – PhD, профессор, Департамент химии, Университет Восточной Финляндии, Йоенсуу, Финляндия. Scopus Author ID 7102310323, 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.

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.

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.

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

Трохимчук Анджеј – д.х.н., профессор, Химический факультет Вроцлавского политехнического университета, Вроцлав, Польша. Scopus Author ID 7003604847, 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.

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.

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.

Tapani A. Pakkanen – PhD, Professor, Department of Chemistry, University of Eastern Finland, Joensuu, Finland. Scopus Author ID 7102310323, 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.

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.

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.

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

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

Aslan Yu. Tsivadze – Academician 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.

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

- 193** Ю.Г. Борисова, Ш.Ш. Джумаев, Р.М. Султанова, Г.З. Раскильдина, С.С. Злотский
Синтез и антикоррозионная активность *трет*-аминов, содержащих циклоацетальный или *гем*-дихлорциклопропановый фрагмент, и четвертичных аммониевых солей на их основе
- 203** Ю.Ф. Иванова, В.В. Емельянов, С.В. Леванова, Ю.Н. Тельнов
Определение энтальпии испарения сложных эфиров пентаэритрита различного строения с использованием газохроматографических характеристик удерживания
- 215** Vu Thanh Binh, Nguyen Thanh Hoa, Do Ngoc Khue, Nguyen Khanh Hung, Dao Duy Hung
Evaluation of the catalytic effect of potassium tungstate in green decontamination for detoxification of 2-chloroethyl phenylsulfide (2-CEPS)

БИОХИМИЯ И БИОТЕХНОЛОГИЯ

- 223** Е.В. Пикурова, А.Н. Бояндин, Д.Р. Серебряков, Н.Л. Ертилецкая, О.В. Анищенко, А.А. Суханова
Применение ионообменных смол для очистки ферментационного бульона *Rhizopus oryzae*, содержащего L-молочную кислоту

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

- 237** Е.С. Бочкарёв, Д.М. Заправдина, Я.П. Кузнецов, Ю.М. Мкртчян, В.В. Бурмистров, М.А. Ваниев
Исследование влияния мочевины и их серо- и селенсодержащих аналогов на вулканизацию и термоокислительную стойкость эластомеров на основе бутадиен-нитрильного каучука

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

- 253** Н.В. Гречишников, Е.Е. Никишина
Синтез сложных оксидов $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3\text{--Zr(Hf)O}_2$ с применением микроволнового излучения и исследование их свойств
- 264** Б.Д. Чернышев, И.В. Щетинин
Формирование структуры и свойств магнитов на основе гексаферрита стронция, полученных с помощью технологии Powder Injection Molding

АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

- 276** А. Алсайед, А.А. Прежедромирская, Е.А. Шняк, С.А. Кедик
Количественное определение 8-метоксипсоралена в мягкой лекарственной форме методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

ИСПРАВЛЕНИЯ

- 289** Е.Д. Авдоница, К.А. Первойкина, Л.В. Верховская, Д.Н. Щербинин, Н.Ю. Вискова, И.С. Кружкова, М.А. Ильина, Л.В. Кудрявцева, Л.В. Колобухина, М.М. Шмаров, Н.А. Антипьев, А.Л. Гинцбург, И.Н. Тюрин
Исправление к статье «Получение и анализ физико-химических и антигенных свойств рекомбинантного белка геммагглютиниона вируса свиного гриппа А/Н1N1»

Contents

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES

- 193** *Yulianna G. Borisova, Shakhobiddin Sh. Dzhumaev, Rimma M. Sultanova, Gul'nara Z. Raskil'dina, Simon S. Zlotskii*
Synthesis and anticorrosive activity of *tert*-amines containing cycloacetal or *gem*-dichlorocyclopropane fragments and quaternary ammonium salts on their basis
- 203** *Yulia F. Ivanova, Vladimir V. Emelyanov, Svetlana V. Levanova, Yuri N. Telnov*
Determination of the enthalpy of evaporation of pentaerythritol esters of various structures using gas chromatographic retention characteristics
- 215** *Vu Thanh Binh, Nguyen Thanh Hoa, Do Ngoc Khue, Nguyen Khanh Hung, Dao Duy Hung*
Evaluation of the catalytic effect of potassium tungstate in green decontamination for detoxification of 2-chloroethyl phenylsulfide (2-CEPS)

BIOCHEMISTRY AND BIOTECHNOLOGY

- 223** *Elena V. Pikurova, Anatoly N. Boyandin, Dmitry R. Serebryakov, Natalya L. Ertiletskaya, Olesya V. Anishchenko, Anna A. Sukhanova*
Use of ion-exchange resins for purification of L-lactic acid-containing *Rhizopus oryzae* fermentation broth

SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERS AND POLYMERIC COMPOSITES

- 237** *Eugene S. Bochkarev, Daria M. Zapravdina, Yaroslav P. Kuznetsov, Iurii M. Mkrtchian, Vladimir V. Burmistrov, Marat A. Vaniev*
The effect of ureas and their sulfur and selenium-containing analogs on the vulcanization and thermo-oxidative resistance of elastomers based on nitrile butadiene rubber

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS

- 253** *Nikolay V. Grechishnikov, Elena E. Nikishina*
Synthesis of complex oxides $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3\text{--Zr(Hf)O}_2$ using microwave radiation and study of their properties
- 264** *Bogdan D. Chernyshev, Igor V. Schetinin*
Formation of the microstructure and properties of strontium hexaferrite magnets using powder injection molding

ANALYTICAL METHODS IN CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY

- 276** *Adnan Alsayed, Anastasiya A. Prezhdromirskaya, Elizaveta A. Shnyak, Stanislav A. Kedik*
Quantitative determination of 8-methoxypsoralene in mild dosage form by high-performance liquid chromatography

ERRATUM

- 289** *Elena D. Avdonina, Kristina A. Pervoykina, Ludmila V. Verkhovskaya, Dmitriy N. Shcherbinin, Natalia Yu. Viskova, Irina S. Kruzhkova, Maria A. Ilina, Larisa V. Kudriavtseva, Lyudmila V. Kolobukhina, Maksim M. Shmarov, Natalya A. Antipyat, Alexander L. Gintsburg, Igor N. Tyurin*
Erratum to the article "Production of the recombinant hemagglutinin protein of the swine influenza virus A/H1N1 and analysis of its physicochemical and antigenic properties"

Химия и технология органических веществ
Chemistry and technology of organic substances

УДК 547.464.7

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-3-193-202>

EDN UAWQXG



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Синтез и антикоррозионная активность трет-аминов, содержащих циклоацетальный или гем-дихлорциклопропановый фрагмент, и четвертичных аммониевых солей на их основе

Ю.Г. Борисова✉, Ш.Ш. Джумаев, Р.М. Султанова, Г.З. Раскильдина, С.С. Злотский

Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, 450064 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: yulianna_borisova@mail.ru

Аннотация

Цели. Синтезировать третичные амины — производные морфолина и пиперидина, содержащие 1,3-диоксолановый или гем-дихлорциклопропановый фрагмент, а также четвертичные аммониевые соли на их основе. Оценить влияние строения галогенидов на выход трет-аминов и их последующих солей. Определить условия (длительность и температуру реакции) проведения процесса, при которых достигается максимально возможный выход целевых четвертичных аммониевых солей. Установить структурное и пространственное строение полученных карбо- и гетероциклических аминов и солей на их основе, а также оценить антикоррозионные свойства полученных продуктов в сероводородной среде.

Методы. Целевые соединения, такие как третичные амины и четвертичные аммониевые соли (ЧАС), были получены классическими способами органического синтеза — алкилированием и конденсацией соответствующих аминов различного строения. Получение ЧАС было осуществлено с использованием микроволновой системы для проведения органических синтезов методом микроволновой активации на приборе «Sineo» (Китай). Качественный и количественный состав реакционных масс были определены газожидкостной хроматографией (на аппаратно-программном комплексе «Кристалл 2000»), масс-спектрометрией (на приборе «Хроматэк-Кристалл 5000М» с базой NIST 2012) и спектроскопией ядерного магнитного резонанса (на приборе «Bruker AM-500» с рабочими частотами 500 и 125 МГц).

Результаты. В условиях термического нагрева получены третичные амины, содержащие циклоацетальный или гем-дихлорциклопропановый фрагменты, конденсация которых в избытке галогенидов с использованием микроволнового излучения позволила синтезировать новые четвертичные аммониевые соли с выходом, близким к количественному. Для полученных циклических соединений была оценена антикоррозионная активность. Определено, что максимальным защитным эффектом в сероводородной среде обладает 4-аллил-4-[2-(1,3-диоксолан-2-ил)этил]морфолиний хлорид, который имеет степень защиты, равную 91%.

Выводы. В предложенных условиях были получены третичные амины, содержащие циклоацетальный или гем-дихлорциклопропановый фрагменты. Третичные амины служат промежуточными продуктами в синтезе четвертичных аммониевых солей, обладающих антикоррозионной активностью.

Ключевые слова

алкилирование, микроволновое излучение, четвертичная аммониевая соль, коррозия

Поступила: 05.09.2024

Доработана: 31.01.2025

Принята в печать: 31.03.2025

Для цитирования

Борисова Ю.Г., Джумаев Ш.Ш., Султанова Р.М., Раскильдина Г.З., Злотский С.С. Синтез и антикоррозионная активность *трет*-аминов, содержащих циклоацетальный или *гем*-дихлорциклопропановый фрагмент, и четвертичных аммониевых солей на их основе. *Тонкие химические технологии*. 2025;20(3):193–202. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-3-193-202>

RESEARCH ARTICLE

Synthesis and anticorrosive activity of *tert*-amines containing cycloacetal or *gem*-dichlorocyclopropane fragments and quaternary ammonium salts on their basis

Yulianna G. Borisova✉, Shakhobiddin Sh. Dzhumaev, Rimma M. Sultanova, Gul'nara Z. Raskil'dina, Simon S. Zlotskii

Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, 450064 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: yulianna_borisova@mail.ru

Abstract

Objectives. The work set out to synthesize tertiary amines comprising derivatives of morpholine and piperidine containing a 1,3-dioxolane or *gem*-dichlorocyclopropane fragment, as well as quaternary ammonium salts based on them. In order to determine the process conditions (duration and temperature of the reaction) under which the maximum possible yield of the target quaternary ammonium salts is achieved, the effect of the halide structure on the yield of *tert*-amines and their subsequent salts was evaluated. The study also aimed to establish the structural and spatial structure of the obtained carbo- and heterocyclic amines and salts based on them, as well as to evaluate the anticorrosive properties of the obtained products in a hydrogen sulfide medium.

Methods. The target compounds, such as tertiary amines and quaternary ammonium salts (QAS), were obtained by classical methods of organic synthesis consisting of alkylation and condensation of the corresponding amines of various structures. Preparation of QAS was carried out using a microwave system for organic synthesis via microwave activation on a Sineo device (China). The qualitative and quantitative composition of the reaction masses was determined using gas–liquid chromatography (Crystal 2000 hardware and software complex), while mass spectroscopy was carried out on a Chromatec-Crystal 5000M device with a NIST 2012 database). A Bruker AM-500 device having operating frequencies of 500 and 125 MHz was used to perform nuclear magnetic resonance spectroscopy.

Results. Tertiary amines containing a cycloacetal or *gem*-dichlorocyclopropane fragment were obtained under thermal heating conditions. By carrying out their condensation in excess halides using microwave radiation, new quaternary ammonium salts were synthesized with a yield close to quantitative. Anticorrosive activity was estimated for the obtained cyclic compounds. 4-Allyl-4-[2-(1,3-dioxolan-2-yl)-ethyl]morpholinium chloride was determined to have the maximum protective effect in a hydrogen sulfide medium with a protection level of 91%.

Conclusions. Tertiary amines containing a cycloacetal or *gem*-dichlorocyclopropane fragment were obtained under the proposed conditions. Such substances are in demand as intermediates in the synthesis of quaternary ammonium salts having anticorrosive activity.

Keywords

alkylation, microwave radiation, quaternary ammonium salt, corrosion

Submitted: 05.09.2024

Revised: 31.01.2025

Accepted: 31.03.2025

For citation

Borisova Yu.G., Dzhumaev Sh.Sh., Sultanova R.M., Raskil'dina G.Z., Zlotskii S.S. Synthesis and anticorrosive activity of *tert*-amines containing cycloacetal or *gem*-dichlorocyclopropane fragments and quaternary ammonium salts on their basis. *Tonk. Khim. Tekhnol.* = *Fine Chem. Technol.* 2025;20(3):193–202. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-3-193-202>

ВВЕДЕНИЕ

Циклические амины — морфолин, пиперазин, пиперидин производятся в промышленных масштабах и используются в синтезе широкой гаммы биологически активных продуктов [1–3]. Полученные на их основе третичные амины и их производные, содержащие 1,3-диоксациклоалкановый или гем-дихлорциклопропановый фрагменты, проявляют различную активность — противогрибковую (фунгицидную), бактерицидную (биоцидную), гербицидную и др. [4, 5]. Также азотсодержащие гетероциклические соединения применяются для конструирования и синтеза четвертичных аммониевых солей (ЧАС), обладающих антимикробными свойствами [6, 7]. Отметим, что ЧАС, содержащие гем-дихлорциклопропановый фрагмент, проявляют антибактериальную активность в отношении *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Staphylococcus aureus*, *Acinobacter Baumanii* [8]. В работах проф. А. Верещагина осуществлен синтез ЧАС на основе циклических ацеталей пиридинового альдегида и эфиров гидроксипиридина и установлена их способность в малых концентрациях подавлять рост грамположительных и грамотрицательных бактерий, грибов и некоторых вирусов [9–11]. Отметим, что в цикле работ акад. А.Л. Максимова с соавт. показаны различные области применения ацеталей в нефтехимии [12–14]. Так, циклические ацетали хорошо диспергируются в смазочных композициях и могут выступать в качестве активных составляющих противоизносных присадок в дизельном топливе, обладают способностью снижать скорректированный диаметр пятна износа и могут применяться как высокооктановые добавки к различным энергоносителям, в том числе и к моторному топливу [15–17]. Также гетероциклы, их аналоги и производные — эфиры, амиды и соли — обладают антиокислительным действием и тормозят кислотную коррозию металлов [18, 19].

Таким образом, синтез новых ЧАС, содержащих 1,3-диоксациклоалкановые и гем-дихлорциклопропановые структуры представляется важным и актуальным в плане создания новых нефтехимических реагентов и фармакологических препаратов.

Ранее нами было показано [20], что четвертичные аммонийные соли, полученные на основе 2-хлорметил-гем-дихлорциклопропана и 4-хлорметил-1,3-диоксолана, обладают каталитическим действием в реакции *O*-алкилирования 2,2-диметил-4-оксиметил-1,3-диоксолана хлористым аллилом.

В настоящей работе получены с использованием 1,1-дихлор-2-(хлорметил)-2-метилциклопропана и 2-бромэтил-1,3-диоксолана новые трет-амины

и соли на их основе, а также оценена антикоррозионная активность полученных соединений.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Анализ реакционных масс и регистрацию масс-спектров соединений осуществляли на аппаратно-программном комплексе «Хроматэк-Кристалл 5000М» (ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия) с базой NIST 2012 (*National Institute of Standards and Technology*, США). Условия анализа представлены в статье [9]. Для получения масс-спектров соединений использовали метод ионизации электронным ударом. Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре «Bruker AM-500» (*Bruker Corporation*, США) с рабочими частотами 500 и 125 МГц соответственно; растворитель — дейтерированный хлороформ CDCl_3 . Химические сдвиги приведены по шкале δ (м.д.) относительно тетраметилсилана как внутреннего стандарта. Константы спин-спинового взаимодействия (J) приведены в Гц.

1,1-Дихлор-2-(хлорметил)-2-метилциклопропан **3** был получен дихлоркарбенированием 2-метил-3-хлорпропена-1 (CAS 1563-47-3) в условиях межфазного катализа по аналогичной методике, представленной в работе [9]. Морфолин (CAS 110-91-8), пиперидин (CAS 110-89-4) и 2-бромэтил-1,3-диоксолан **4** (CAS 4360-63-8) являются коммерчески доступными реагентами.

Синтез соединений 5–7 в условиях термического нагрева

В колбу загружали 0.002 моль амина (0.17 г морфолина или пиперидина), 0.004 моль галогенида (0.69 г 1,1-дихлор-2-(хлорметил)-2-метилциклопропана **3** или 0.72 г 2-бромэтил-1,3-диоксолана **4**) и 20 мл *N,N*-диметилформамида. Реакционную массу перемешивали при 100°C в течение 8–11 ч до полной конверсии амина (контроль проводили методом газожидкостной хроматографии). Смесь промывали водой, экстрагировали хлористым метиленом и упаривали. Целевой продукт выделяли с помощью вакуумной перегонки.

4-[2,2-Дихлоро-1-метилциклопропил)метил]-морфолин **5**. Бесцветная жидкость. $T_{\text{кип.}} = 98\text{--}99^\circ\text{C}$ (5 мм. рт. ст.). Выход 90% (0.40 г). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J , Гц): 1.32 д (2H, CH_2 , J 4.14), 1.67 с (3H, CH_3), 2.43 д (4H, 2CH_2 , J 4.14), 2.57 д (2H, CH_2 , J 12.74), 3.71 д (4H, 2CH_2 , J 4.11). ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: 19.98 (CH_3), 28.61 (C), 31.23 (CH_2), 53.32 (2CH_2), 62.79 (CH_2), 66.75 (C), 66.97 (2CH_2). Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 222.98/224.99/226.99 (15/10/4), 187.99/190.02 (13/4), 127.02/129.02 (18/5), 124.06 (30), 99.89/101.05 (100/27), 84.99/87.00 (30/10), 73.03/74.91 (18/5), 56.00 (60).

1-[2,2-Дихлоро-1-метилциклопропил)метил]пиперидин **6**. Бесцветная жидкость. $T_{\text{кип.}} = 93\text{--}95^\circ\text{C}$ (5 мм. рт. ст.). Выход 93% (0.41 г). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J , Гц): 1.10 д (2Н, CH_2 , J 6.03), 1.65 с (3Н, CH_3), 1.64–1.75 м (6Н, 3CH_2), 2.33 дд (4Н, 2CH_2 , J 8.8), 2.61 д (2Н, CH_2 , J 12.01). ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: 19.81 (CH_3), 23.01 (CH_2), 23.55 (2CH_2), 28.73 (С), 31.26 (CH_2), 57.39 (2CH_2), 62.81 (CH_2), 66.71 (С). Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 221.01/223.01/225.01 (10/6/2), 186.01/188.01 (10/5), 138.07 (30), 124.06 (30), 97.92/99.08 (100/31), 83.02/85.03 (30/6), 69.06/71.05 (28/8), 55.00 (55).

4-[2-(1,3-Диоксолан-2-ил)этил]морфолин **7**. Бесцветная жидкость. $T_{\text{кип.}} = 101\text{--}102^\circ\text{C}$ (5 мм. рт. ст.). Выход 95% (0.35 г). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J , Гц): 1.82–1.85 м (2Н, CH_2), 2.39–2.44 м (6Н, 3CH_2), 3.65–3.68 м (4Н, 2CH_2), 3.80 д (2Н, CH_2 , J 3.67), 3.91 д (2Н, CH_2 , J 3.73), 4.88 т (1Н, СН, J 9.56). ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: 30.99 (CH_2), 40.96 (CH_2), 53.64 (2CH_2), 64.80 (2CH_2), 66.84 (2CH_2), 103.13 (СН). Масс-спектр m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 188.14 (2), 114.06 (100), 101.09 (25), 86.00 (22), 70.02 (52), 56.03 (44).

Синтез соединений 11–13 в условиях микроволнового нагрева

В колбу загружали 0.002 моль *трет*-амин (0.44 г амина **5** или **6**, либо 0.37 г амина **7**), 0.004 моль (0.68 г бензилбромида **8**, 0.58 г бромистого амила **9** или 0.3 г хлористого аллила **10**) и 20 мл метилизобутилкетона. Реакционную массу перемешивали в условиях микроволнового излучения (МВИ) при 30°C в течение 2–4 ч до выпадения осадка. Смесь отфильтровывали, остаток на фильтре промывали гексаном (2×100 мл) и сушили под вакуумом.

4-Бензил-4-[-2,2-дихлоро-1-метилциклопропил)-метил]морфолиний бромид **11**. Порошок бурого цвета. $T_{\text{плав}} = 167^\circ\text{C}$. Выход 95% (0.75 г). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J , Гц): 1.67 с (3Н, CH_3), 1.65 д (1Н, CH_a , 2J 7.7), 1.90 д (1Н, CH_a , J 7.4), 3.22 д (4Н, 2CH_2 , J 4.37), 3.49 д (2Н, CH_2 , J 10.87), 3.98 д (4Н, 2CH_2 , J 9.98), 4.83 с (2Н, CH_2), 7.55–7.61 м (5Н, Ph–). ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: 19.60 (CH_3), 26.07 (С), 31.44 (CH_2), 60.00 (CH_2), 60.59 (2CH_2), 63.50 (CH_2), 65.99 (2CH_2), 129.32 (2CH), 127.07 (СН), 128.52 (2CH), 134.22 (С).

1-Бутил-1-[2,2-дихлоро-1-метилциклопропил)-метил]пиперидиний бромид **12**. Порошок бурого цвета. $T_{\text{плав}} = 162^\circ\text{C}$. Выход 92% (0.66 г). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J , Гц): 0.93 с (3Н, CH_3), 1.01 д (2Н, CH_2 ,

J 10.87), 1.23–1.29 м (10 Н, 5CH_2), 3.57–3.61 м (4Н, 2CH_2), 3.41 д (2Н, CH_2 , J 4.77), 4.03 д (2Н, CH_2 , J 12.03). ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: 13.31 (CH_3), 19.82 (CH_2), 19.89 (CH_3), 21.56 (CH_2), 23.29 (2CH_2), 23.05 (CH_2), 29.34 (CH_2), 28.74 (С), 67.45 (2CH_2), 67.89 (CH_2), 68.41 (CH_2).

4-Аллил-4-[2-(1,3-диоксолан-2-ил)этил]морфолиний хлорид **13**. Порошок бурого цвета. $T_{\text{плав}} = 145^\circ\text{C}$. Выход 98% (0.51 г). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J , Гц): 1.25–1.34 м (2Н, CH_2), 3.03–3.12 м (6Н, 3CH_2), 3.34–3.41 м (4Н, 2CH_2), 3.80 д (2Н, CH_2 , J 5.79), 3.98 д (2Н, CH_2 , J 5.72), 5.55 д (1Н, СН, J 6.16), 5.70 дд (2Н, CH_2 , J 10.55), 5.90–6.01 м (1Н, СН). ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: 31.03 (CH_2), 43.28 (CH_2), 51.07 (2CH_2), 59.94 (CH_2), 63.73 (2CH_2), 67.56 (2CH_2), 103.55 (СН), 125.86 (CH_2), 127.32 (СН).

Методика определения антикоррозионной активности веществ в сероводородсодержащей среде

Для исследования антикоррозионной активности веществ был использован электрохимический метод. Электрохимический анализ проводился на анализаторе скорости коррозии «Монитор-2М» (НПФ «Акурс-М», Россия). Прибор включает в себя два электрода, выполненных из стали марки Ст3 (свойства стали Ст3, требования к химическому составу, методы контроля и данные о международном стандарте качества перечисляются в ГОСТ 380-2005)¹. Перед началом проведения испытаний поверхность стальных электродов подготавливалась шлифовальной бумагой № 180, затем № 240 в направлении длины электродов. Подготовленные образцы электродов обезжиривались с помощью диметилкетона («Вектон», Россия) непосредственно перед проведением испытания. Далее проводилась активация данных электродов посредством трехэтапной промывки. Исследуемое вещество (объемом 0.25 мл) растворяли в 25 мл этилового спирта («Русхим», Россия). Ячейки цилиндрические лабораторные заполняли рассчитанным количеством 3%-го раствора хлорида натрия («Ленреактив», Россия) и продували в течение 30 мин азотом (г. Оренбург, Россия). После продувки в среду вливали рассчитанное количество сероводородной воды² и 1.25 мл растворенного вещества в спирте. Далее погружали электроды в электрохимическую ячейку, предварительно заполненную испытуемой средой, и проводили

¹ ГОСТ 380-2005. Межгосударственный стандарт. Сталь углеродистая обыкновенного качества. Марки. М.: Стандартиформ; 2007 г. [GOST 380-2005. Interstate Standard. Common quality carbon steel. Grades. Moscow: Standartinform; 2007.]

² Сероводородная вода была приготовлена самостоятельно, путем смешения сульфида натрия и растворов поваренной соли с соляной кислоты. Концентрацию сероводородной воды определяли методом титрования. [Hydrogen sulfide water was prepared independently by mixing sodium sulfide and table salt solutions with hydrochloric acid. The concentration of hydrogen sulfide water was determined by the titration method.]

определение скорости коррозии в течение 60 мин. Для получения сходимых и достоверных результатов проводили параллельные испытания 2 ячеек с одинаковой средой и вычисляли средние арифметические значения полученных скоростей коррозии.

Коэффициент торможения рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{P_0}{P_1}, \text{ где } P_0 \text{ — глубинный показатель коррозии образца в растворе без ингибитора коррозии, мм/год; } P_1 \text{ — глубинный показатель коррозии образца в растворе с ингибитором коррозии, мм/год.}$$

Морфолин **1** и пиперидин **2** *N*-алкилированием 1,1-дихлор-2-(хлорметил)-2-метилциклопропаном **3** и 2-β-бромэтил-1,3-диоксоланом **4** были переведены в соответствующие третичные амины **5–7**, которые при действии на них бромистого бензила **8**, бутила **9** или 3-хлор-пропена-1 **10** образовали с количественным выходом соответствующие четвертичные аммониевые соли **11–13** (схема).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В выбранных условиях (100°C, 8–11 ч) выход третичных аминов **5–7** составил 90–95%. В качестве растворителя использовали диметилформамид, поскольку его применение вместо толуола сокращает время синтеза в 2–4 раза без снижения выхода и селективности образования целевых соединений **5–7**.

Четвертичные аммониевые соли, содержащие ацетальный или *гем*-дихлорциклопропановый фрагмент **11–13**, были получены конденсацией третичных аминов **5–7** с избытком галогенидов **8–10** с выходом 70–90%. Успешным оказалось использование МВИ для синтеза этих ЧАС, что позволило получать соли **11–13** при температуре 30°C за 2–4 ч с количественным выходом, тогда как при термическом нагреве (40–100°C) для этого потребовалось 6–8 ч (табл. 1).

Известно, что амины, содержащие карбо- и гетероциклические фрагменты (ацетальные и циклопропановые группы), и полученные на их основе соответствующие соли, проявляют антикоррозионные свойства в кислотных и сероводородсодержащих средах и могут быть эффективными ингибиторами коррозии низкоуглеродистых и низколегированных сталей [21]. В продолжение работ в этой области, нами была исследована антикоррозионная активность полученных *трет*-аминов **5–7** и солей **11–13** в сероводородсодержащей среде, которая широко распространена в процессах добычи углеводородов.

Наибольшую антикоррозионную активность проявило соединение **13**, степень защиты которого составила 91% (коэффициент торможения = 11.61). Амины **5–7** показали эффективность защиты в интервале от 23 до 78% (коэффициент торможения 1.31–4.47). Отметим, что степень защиты солей **11–13** несколько превосходит аналогичный

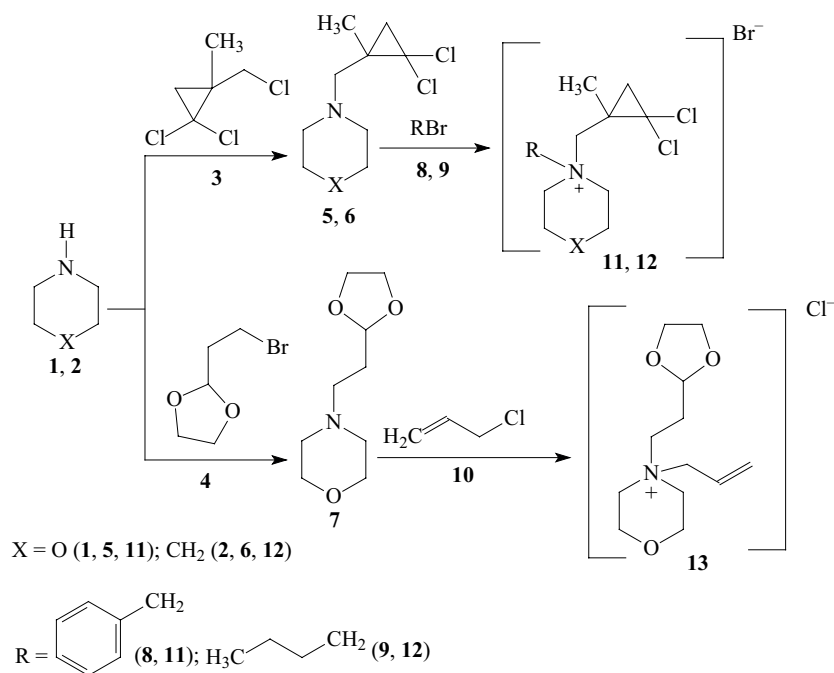


Схема. Получение целевых солей **11–13**

Scheme. Obtaining target salts **11–13**

Таблица 1. Конденсация третичных аминов **5–7** с избытком галогенидов **8–10** и под действием термического нагрева и микроволнового излучения **11–13**

Table 1. Condensation of tertiary amines **5–7** with excess halides **8–10** and under the influence of thermal heating and microwave radiation **11–13**

Исходные соединения Initial compounds		Условие проведения реакции Reaction condition		Продукт реакции Reaction product	Выход, % Yield, %	Тип нагрева Heating type
		<i>T</i> , °C	Время реакции, ч			
5	8	100	7	11	80	Термический Thermal
		40	3		95	МВИ Microwave
6	9	90	8	12	70	Термический Thermal
		60	4		92	МВИ Microwave
7	10	40	6	13	90	Термический Thermal
			2		98	МВИ Microwave

Примечание: растворитель метил-изобутилкетон.

Note: methyl isobutyl ketone solvent.

Таблица 2. Степень защиты и коэффициент торможения веществ **5–7**, **11–13** в сероводородсодержащей среде

Table 2. Protection degree and inhibition coefficient of substances **5–7**, **11–13** in hydrogen sulfide-containing environment

Номер соединения Compound number	Скорость коррозии, мм/год Corrosion, mm/year	Степень защиты, % Protection degree, %	Коэффициент торможения Inhibition coefficient
5	0.78	23	1.31
6	0.29	71	3.51
7	0.23	78	4.47
11	0.18	82	5.58
12	0.11	89	9.23
13	0.08	91	11.61

показатель (50%) применяемых реагентов в нефтедобыче [22]. Предполагаем, что этому способствует наличие алкильных заместителей в молекулах **12** и **13**, которые приводят к увеличению гидрофильности и растворимости в коррозионной среде, что в свою очередь, согласно [23] повышает ингибирующий эффект органических соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в условиях термического нагрева получены третичные амины, содержащие циклоацетальный или *gem*-дихлорциклопропановый фрагменты. Конденсация третичных аминов в избытке галогенидов с использованием МВИ позволила синтезировать новые четвертичные аммониевые соли с выходом близким к количественному. Для третичных аминов была оценена антикоррозионная активность. Определено, что 4-аллил-4-[2-(1,3-диоксолан-2-ил)этил]морфолиний хлорид проявляет антикоррозионные свойства в сероводородной среде и имеет степень защиты, равную 91%.

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в сфере научной деятельности, номер для публикаций FEUR – 2022-0007 «Нефтехимические реагенты, масла и материалы для теплоэнергетики».

Acknowledgments

The work was carried out within the framework of the State Assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation in the field of scientific activity, publication No. FEUR – 2022-0007

“Petrochemical reagents, oils, and materials for thermal power engineering.”

Вклад авторов

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

Ш.Ш. Джумаев — проведение исследований, обзор публикаций по теме статьи.

Г.З. Раскильдина — сбор и обработка материала, статистическая обработка.

Р.М. Султанова — консультация по вопросам планирования, методологии и реализации исследования.

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

Authors' contributions

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

Sh.Sh. Dzhumaev — conducting research, reviewing publications on the topic of articles.

G.Z. Raskil'dina — collecting and processing material, statistical processing.

R.M. Sultanova — consultation on planning, methodology, and research implementation.

S.S. Zlotskii — development of the concept of scientific work, critical revision with the introduction of valuable intellectual content.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Waiker D.K., Verma A., Akhilesh G.T., Singh N., Roy A., Dilnashin H., Tiwari V., Trigun S.K., Singh S.P., Krishnamurthy S., Lama P., Davisson V.J., Shrivastava S.K. Design, Synthesis, and Biological Evaluation of Piperazine and *N*-Benzylpiperidine Hybrids of 5-Phenyl-1,3,4-oxadiazol-2-thiol as Potential Multitargeted Ligands for Alzheimer's Disease Therapy. *ACS Chem. Neurosci.* 2023;14(11):2217–2242. <https://doi.org/10.1021/acscchemneuro.3c00245>
2. Blake L.C., Roy A., Neul D., Schoenen F.J., Aubé J., Scott E.E. Benzylmorpholine analogs as selective inhibitors of lung cytochrome P450 2A13 for the chemoprevention of lung cancer in tobacco users. *Pharm. Res.* 2013;30(9):2290–2302. <https://doi.org/10.1007/s11095-013-1054-z>
3. Brito A.F., Moreira L.K.S., Menegatti R., Costa E.A. Piperazine derivatives with central pharmacological activity used as therapeutic tools. *Fundam. Clin. Pharmacol.* 2019;33(1):13–24. <https://doi.org/10.1111/fcp.12408>
4. Sun N.B., Jin J.Z., Lei C., Ke W. Synthesis, structure and biological activities of 2,2-dichloro-1-(4-ethoxyphenyl)-cyclopropyl substituted piperidin-1-yl ketone. *Asian J. Chem.* 2013;25(7):4067–4070. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.14040>
5. Яковенко Е.А., Баймурзина Ю.Л., Раскильдина Г.З., Злотский С.С. Синтез, гербицидная и антиокислительная активность ряда гетеро- и карбоциклических производных монохлоруксусной кислоты. *Журн. прикладной химии.* 2020;93(5):705–713. <https://doi.org/10.31857/S0044461820050126>
6. Nadagouda M.N., Vijayasathay P., Sin A., et al. Antimicrobial activity of quaternary ammonium salts: structure-activity relationship. *Med. Chem. Res.* 2022;31(10):1663–1678. <https://doi.org/10.1007/s00044-022-02924-9>
7. Goebel T., Ulmer D., Projahn H., Kloeckner J., Heller E., Glaser M., Holzgrabe U. In search of novel agents for therapy of tropical diseases and human immunodeficiency virus. *J. Med. Chem.* 2008;51(2):238–250. <https://doi.org/10.1021/jm070763y>
8. Raskil'dina G.Z., Borisova Yu.G., Vereshchagin A.N., Detusheva E.V., Sultanova R.M., Zlotskii S.S. Biological activity of quaternary ammonium salts containing 1,3-dioxolane or gem-dichlorocyclopropane fragment. *Rev. and Adv. in Chem.* 2024;14(1):16–21. <https://doi.org/10.1134/S2634827624600105>

REFERENCES

1. Waiker D.K., Verma A., Akhilesh G.T., Singh N., Roy A., Dilnashin H., Tiwari V., Trigun S.K., Singh S.P., Krishnamurthy S., Lama P., Davisson V.J., Shrivastava S.K. Design, Synthesis, and Biological Evaluation of Piperazine and *N*-Benzylpiperidine Hybrids of 5-Phenyl-1,3,4-oxadiazol-2-thiol as Potential Multitargeted Ligands for Alzheimer's Disease Therapy. *ACS Chem. Neurosci.* 2023;14(11):2217–2242. <https://doi.org/10.1021/acscchemneuro.3c00245>
2. Blake L.C., Roy A., Neul D., Schoenen F.J., Aubé J., Scott E.E. Benzylmorpholine analogs as selective inhibitors of lung cytochrome P450 2A13 for the chemoprevention of lung cancer in tobacco users. *Pharm. Res.* 2013;30(9):2290–2302. <https://doi.org/10.1007/s11095-013-1054-z>
3. Brito A.F., Moreira L.K.S., Menegatti R., Costa E.A. Piperazine derivatives with central pharmacological activity used as therapeutic tools. *Fundam. Clin. Pharmacol.* 2019;33(1):13–24. <https://doi.org/10.1111/fcp.12408>
4. Sun N.B., Jin J.Z., Lei C., Ke W. Synthesis, structure and biological activities of 2,2-dichloro-1-(4-ethoxyphenyl)-cyclopropyl substituted piperidin-1-yl ketone. *Asian J. Chem.* 2013;25(7):4067–4070. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.14040>
5. Yakovenko E.A., Baimurzina Y.L., Raskil'dina G.Z., et al. Synthesis and herbicidal and antioxidant activity of a series of hetero- and carbocyclic derivatives of monochloroacetic acid. *Russ. J. Appl. Chem.* 2020;93(5):712–720. <https://doi.org/10.1134/S1070427220050122> [Original Russian Text: Yakovenko E.A., Baimurzina Y.L., Raskil'dina G.Z., Zlotskii S.S. Synthesis and herbicidal and antioxidant activity of a series of hetero- and carbocyclic derivatives of monochloroacetic acid. *Zhurnal prikladnoi khimii.* 2020;93(5):705–713 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0044461820050126>]
6. Nadagouda M.N., Vijayasathay P., Sin A., et al. Antimicrobial activity of quaternary ammonium salts: structure-activity relationship. *Med. Chem. Res.* 2022;31(10):1663–1678. <https://doi.org/10.1007/s00044-022-02924-9>
7. Goebel T., Ulmer D., Projahn H., Kloeckner J., Heller E., Glaser M., Holzgrabe U. In search of novel agents for therapy of tropical diseases and human immunodeficiency virus. *J. Med. Chem.* 2008;51(2):238–250. <https://doi.org/10.1021/jm070763y>

9. Tsuji Y., Yamamoto M., Vereshchagin A.N., Dorofeev A.S., Geyvandova T.A., Agafonova I.F., Geyvandov R.K. *Dimeric Quaternary Pyridinium Salts Possessing Biocidal Activity*: Pat. WO158045. Publ. 02.10.2014.
10. Vereshchagin A.N., Frolov N.A., Konyuhova V.Y., Hansford K.A., Egorov M.P. Synthesis and microbiological properties of novel bis-quaternary ammonium compounds based on 4,4'-oxydiphenol spacer. *Mendeleev Commun.* 2019;29(5):523–525. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.09.015>
11. Vereshchagin A.N., Gordeeva A.M., Frolov N.A., Proshin P.I., Hansford K.A., Egorov M.P. Synthesis and microbiological properties of novel bis-quaternary ammonium compounds based on biphenyl spacer. *Eur. J. Organ. Chem.* 2019;26: 4123–4127. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201900319>
12. Самойлов В.О., Ни Д.С., Гончарова А.В., Князева М.И., Рамазанов Д.Н., Максимов А.Л. Каталитический гидрогенолиз золькетала на бифункциональных катализаторах с получением высокооктановых компонентов моторных топлив. *Журн. прикладной химии.* 2020;93(1):121–131. <https://doi.org/10.31857/S0044461820010120>
13. Максимов А.Л., Нехаев А.И., Рамазанов Д.Н. Простые эфиры и ацетали – перспективные продукты нефтехимии из возобновляемого сырья (обзор). *Нефтехимия.* 2015;55(1):3–24. <https://doi.org/10.7868/S0028242115010104>
14. Дмитриев Г.С., Терехов А.В., Занавескин Л.Н., Максимов А.Л., Хаджиев С.Н. Кинетика реакции образования золькетала в присутствии серной кислоты. *Кинетика и катализ.* 2018;59(4):488–492. <https://doi.org/10.1134/S0453881118040020>
15. Дмитриев Г.С., Терехов А.В., Занавескин Л.Н., Хаджиев С.Н., Занавескин К.Л., Максимов А.Л. Выбор катализатора и технологической схемы синтеза золькетала. *Журн. прикладной химии.* 2016;89(10):1298–1304.
16. Джумаев Ш.Ш., Сахабутдинова Г.Н., Станкевич К.Е. Синтез некоторых гетероциклических соединений на основе спиртов и исследование их влияния на смазывающую способность дизельного топлива. *Башкирский хим. журнал.* 2023;30(2):85–88. <https://doi.org/10.17122/bcj-2023-2-85-88>
17. Опарина Л.А., Колыванов Л.А., Ганина А.А., Дьячкова С.Г. Арилбутилацетали-октаноповышающие оксигенатные добавки к моторным топливам. *Нефтехимия.* 2020;60(1): 148–153. <https://doi.org/10.31857/S0028242120010104>
18. Мамлиева А.В., Михайлова Н.Н., Шавшукова С.Ю. Ингибиторы коррозии на основе циклических ацеталей и их производных. *НефтеГазХимия.* 2020;1:30–33. <https://doi.org/10.24411/2310-8266-2020-10103>
19. Раскильдина Г.З., Ишметова Д.В., Соколов С.А., Голованов А.А. Цитотоксическая и антиоксидантная активность ряда ацеталей 4-метилен-1,3-диоксоланов. *Химико-фармацевтический журн.* 2024;58(4):32–34. <https://doi.org/10.30906/0023-1134-2024-58-4-32-34>
20. Сахабутдинова Г.Н., Яковенко Е.А., Раскильдина Г.З., Злотский С.С., Синтез и каталитическая активность четвертичных аммонийных солей, содержащих *gem*-дихлорциклопропановый и 1,3-диоксолановый фрагменты. *Журн. прикладной химии.* 2020;93(7):952–957. <https://doi.org/10.31857/S004446182007004X>
21. Латыпова Ф.Н., Вильданов Ф.Ш., Чанышев Р.Р., Злотский С.С. Химия циклических ацеталей и их аналогов в работах научной школы Д.Л. Рахманкулова. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2015;58(8): 3–21.
8. Raskil'dina G.Z., Borisova Yu.G., Vereshchagin A.N., Detusheva E.V., Sultanova R.M., Zlotskii S.S. Biological activity of quaternary ammonium salts containing 1,3-dioxolane or *gem*-dichlorocyclopropane fragment. *Rev. and Adv. in Chem.* 2024;14(1):16–21. <https://doi.org/10.1134/S2634827624600105>
9. Tsuji Y., Yamamoto M., Vereshchagin A.N., Dorofeev A.S., Geyvandova T.A., Agafonova I.F., Geyvandov R.K. *Dimeric Quaternary Pyridinium Salts Possessing Biocidal Activity*: Pat. WO158045. Publ. 02.10.2014.
10. Vereshchagin A.N., Frolov N.A., Konyuhova V.Y., Hansford K.A., Egorov M.P. Synthesis and microbiological properties of novel bis-quaternary ammonium compounds based on 4,4'-oxydiphenol spacer. *Mendeleev Commun.* 2019;29(5): 523–525. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.09.015>
11. Vereshchagin A.N., Gordeeva A.M., Frolov N.A., Proshin P.I., Hansford K.A., Egorov M.P. Synthesis and microbiological properties of novel bis-quaternary ammonium compounds based on biphenyl spacer. *Eur. J. Organ. Chem.* 2019;26: 4123–4127. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201900319>
12. Samoilov V.O., Ni D.S., Goncharova A.V., et al. Catalytic hydrogenolysis of solketal on bifunctional catalysts with production of high octane components of motor fuels. *Russ. J. Appl. Chem.* 2020;93(1):108–117. <https://doi.org/10.1134/S1070427220010127> [Original Russian Text: Samoilov V.O., Ni D.S., Goncharova A.V., Knyazeva M.I., Ramazanov D.N., Maksimov A.L. Catalytic hydrogenolysis of solketal on bifunctional catalysts with production of high octane components of motor fuels. *Zhurnal prikladnoi khimii.* 2020;93(1):121–131 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0044461820010120>]
13. Maximov A.L., Nekhaev A.I., Ramazanov D.N. Ethers and acetals, promising petrochemicals from renewable sources. *Pet. Chem.* 2015;55(1):1–21. <https://doi.org/10.1134/S0965544115010107> [Original Russian Text: Maximov A.L., Nekhaev A.I., Ramazanov D.N. Ethers and acetals, promising petrochemicals from renewable sources. *Neftekhimiya.* 2015;55(1):3–24 (in Russ.). <https://doi.org/10.7868/S0028242115010104>]
14. Dmitriev G.S., Terekhov A.V., Zhanaveskin L.N., et al. Kinetics of the formation of solketal in the presence of sulfuric acid. *Kinet. Catal.* 2018;59(4):504–508. <https://doi.org/10.1134/S002315841804002X> [Original Russian Text: Dmitriev G.S., Terekhov A.V., Zhanaveskin L.N., Maksimov A.L., Khadzhiev S.N. Kinetics of the formation of solketal in the presence of sulfuric acid. *Kinetika i kataliz.* 2018;59(4):488–492 (in Russ.). <https://doi.org/10.1134/S0453881118040020>]
15. Dmitriev G.S., Terekhov A.V., Zhanaveskin L.N., et al. Choice of a catalyst and technological scheme for synthesis of solketal. *Russ. J. Appl. Chem.* 2016;89(10):1619–1624. <https://doi.org/10.1134/S1070427216100094> [Original Russian Text: Dmitriev G.S., Terekhov A.V., Zhanaveskin L.N., Khadzhiev S.N., Zhanaveskin K.L., Maksimov A.L. Choice of a catalyst and technological scheme for synthesis of solketal. *Zhurnal prikladnoi khimii.* 2016;89(10):1298–1304 (in Russ.).]
16. Dzhumaev Sh.Sh., Sakhabutdinova G.N., Stankevich K.E. Synthesis of some alcohols-based heterocyclic compounds and investigation of their influence on the lubricability of diesel fuel. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal = Bashkir Chem. J.* 2023;30(2): 85–88 (in Russ.). <https://doi.org/10.17122/bcj-2023-2-85-88>
17. Oparina L.A., Kolyvanov N.A., Ganina A.A., et al. Aryl butyl acetals as oxygenate octane-enhancing additives for motor fuels. *Pet. Chem.* 2020;60(1):134–139. <https://doi.org/10.1134/S0965544120010107>

22. Гаймалетдинова Г.Л., Латыпова Д.Р., Латыпов О.Р., Исмаков Р.А., Миннимухаметова Э.Р., Мулюков Р.А. Исследование антикоррозионных свойств реагента комплексного действия, применяемого в качестве присадки к буровому раствору. *Нефтяная провинция*. 2022;3(31):163–178. <https://doi.org/10.25689/NP.2022.3.163-178>
23. Verma C., Ebenso E.E., Quraishi M.A., Hussain C.M. Recent developments in sustainable corrosion inhibitors: design, performance and industrial scale applications. *Mater. Adv.* 2021;2(12):3806–3850. <https://doi.org/10.1039/d0ma00681e>
- [Original Russian Text: Oparina L.A., Kolyvanov N.A., Ganina A.A., D'yachkova S.G. Aryl butyl acetals as oxygenate octane-enhancing additives for motor fuels. *Neftekhimiya*. 2020;60(1):148–153 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0028242120010104>]
18. Mamlieva A.V., Mikhailova N.N., Shavshukova S.Yu. Corrosion inhibitors based on cyclic acetals and their derivatives. *NefteGazoKhimiya = Oil & Gas Chemistry*. 2020;1:30–33 (in Russ.). <https://doi.org/10.24411/2310-8266-2020-10103>
19. Raskil'dina G.Z., Ishmetova D.V., Sokov S.A., et al. Cytotoxic and antioxidant activity of a series of 4-methylene-1,3-dioxolanes acetals. *Pharm. Chem. J.* 2024;58(4):631–633. <https://doi.org/10.1007/s11094-024-03187-x>
- [Original Russian Text: Raskil'dina G.Z., Ishmetova D.V., Sokov S.A., Golovanov A.A. Cytotoxic and antioxidant activity of a series of 4-methylene-1,3-dioxolanes acetals. *Khimiko-Farmatsevticheskii Zhurnal*. 2024;58(4):32–34 (in Russ.). <https://doi.org/10.30906/0023-1134-2024-58-4-32-34>]
20. Sakhabutdinova G.N., Yakovenko E.A., Raskil'dina G.Z., et al. Synthesis and Catalytic activity of quaternary ammonium salts containing gem-dichlorocyclopropane and 1,3-dioxolane fragments. *Russ. J. Appl. Chem.* 2020;93(7):967–972. <https://doi.org/10.1134/s1070427220070046>
- [Original Russian Text: Sakhabutdinova G.N., Yakovenko E.A., Raskil'dina G.Z., Zlotskii S.S. Synthesis and Catalytic activity of quaternary ammonium salts containing gem-dichlorocyclopropane and 1,3-dioxolane fragments. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 2020;93(7):952–957 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S004446182007004X>]
21. Latypova F.N., Vildanov F.Sh., Chanyshiev R.R., Zlotskii S.S. Chemistry of cyclic acetals and their analogues in the work of scientific schools D.L. Rakhmankulova. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. = ChemChemTech*. 2015;58(8):3–21 (in Russ.).
22. Gaimaletdinova G.L., Latypova D.R., Latypov O.R., Ismakov R.A., Minnimukhametova E.R., Mulyukov R.A. Study of the anticorrosion properties of a complex action reagent used as a drilling mud additive. *Neftyanaya Provintsiya*. 2022;3(31):163–178 (in Russ.). <https://doi.org/10.25689/NP.2022.3.163-178>
23. Verma C., Ebenso E.E., Quraishi M.A., Hussain C.M. Recent developments in sustainable corrosion inhibitors: design, performance and industrial scale applications. *Mater. Adv.* 2021;2(12):3806–3850. <https://doi.org/10.1039/d0ma00681e>

Об авторах

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

Джумаев Шахобиддин Шамсидинович, к.х.н., инженер-лаборант кафедры общей, аналитической и прикладной химии, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (450064, Россия, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1). E-mail: shakhob2993@mail.ru. Scopus Author ID 7801627714, ResearcherID HLH-5542-2023, SPIN-код РИНЦ 4999-3682, <https://orcid.org/0000-0002-1938-1478>

Раскильдина Гульнара Зинуровна, д.х.н., профессор кафедры общей, аналитической и прикладной химии, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (450064, Россия, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1). E-mail: graskildina444@mail.ru. Scopus Author ID 56069888400, ResearcherID F-1619-2017, SPIN-код РИНЦ 2183-3333, <https://orcid.org/0000-0001-9770-5434>

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

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

About the Authors

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

Shakhobiddin Sh. Dzhumaev, Cand. Sci. (Chem.), Laboratory Engineer, Department of General, Analytical and Applied Chemistry, Ufa State Petroleum Technological University (1, Kosmonavtov ul., Ufa, 450064, Russia). E-mail: shakhob2993@mail.ru. Scopus Author ID 7801627714, ResearcherID HLH-5542-2023, RSCI SPIN-code 4999-3682, <https://orcid.org/0000-0002-1938-1478>

Gul'nara Z. Raskil'dina, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of General, Analytical and Applied Chemistry, Ufa State Petroleum Technological University (1, Kosmonavtov ul., Ufa, 450064, Russia). E-mail: graskildina444@mail.ru. Scopus Author ID 56069888400, ResearcherID F-1619-2017, RSCI SPIN-code 2183-3333, <https://orcid.org/0000-0001-9770-5434>

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

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

Химия и технология органических веществ
Chemistry and technology of organic substances

УДК 543.544.43+544.016

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-3-203-214>

EDN VFQXIM



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Определение энтальпии испарения сложных эфиров пентаэритрита различного строения с использованием газохроматографических характеристик удерживания

Ю.Ф. Иванова, В.В. Емельянов✉, С.В. Леванова, Ю.Н. Тельнов

Самарский государственный технический университет, Самара, 443100 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: koraks95@mail.ru

Аннотация

Цели. Получение и хроматографический анализ сложных эфиров пентаэритрита; определение логарифмических индексов удерживания Ковача и энтальпий сорбции с помощью газовой хроматографии; оценка энтальпии испарения тетраэфиров пентаэритрита на основе линейных корреляций с энтальпиями сорбции и логарифмическими индексами удерживания.

Методы. Синтез проводили в изотермическом реакторе смешения при соотношении пентаэритрит : карбоновая кислота = 1 : 4 (мольн.), в режиме самокатализа во избежание протекания побочных превращений, имеющих место при агрессивном кислотном катализе, при $T = 393.2$ К. Анализ полученных образцов проводили с использованием программно-аппаратного комплекса «Хроматэк-Аналитик» на базе хроматографа «Кристалл-2000М», оснащенного капиллярной колонкой (60 м × 0.32 мм × 0.5 мкм) с привитой неподвижной фазой ВР-1 (100% диметилполисилоксан). Условия анализа: изотермический режим; температура колонки 433.2–603.2 К; температуры испарителя и детектора одинаковы и равны 623.2 К; деление газового потока 1 : 50; газ носитель — гелий; объем вводимой пробы — 0.15 мкл; для разбавления реакционных проб применяли метанол.

Результаты. Впервые получены значения индексов удерживания Ковача и энтальпий сорбции для 31 сложного эфира пентаэритрита различной структуры (моно-, ди-, три- и тетраформатов, 2-метилпентаноатов, 4-метилпентаноатов, 2,2-диметилбутаноатов, 2-этилбутаноатов, октаноатов, наноатов, деканоатов). Получены корреляционные уравнения, позволившие оценить энтальпию испарения для тетраэфиров пентаэритрита (для 7 соединений данные получены впервые).

Выводы. Значения параметров удерживания представляют собой линейные зависимости с высокой степенью корреляции ($R^2 > 0.99$) в исследованном температурном диапазоне (433.2–603.2 К). Рассчитанные энтальпии испарения в пределах погрешности корреляционных зависимостей на основе энтальпий сорбции и логарифмических индексов удерживания совпадают с литературными и прогнозируемыми по методу Quantitative Structure-Property Relationship значениями. Полученные данные могут быть использованы для проектирования узлов разделения многокомпонентных смесей и идентификации данных соединений.

Ключевые слова

сложные эфиры пентаэритрита, индексы удерживания, энтальпии испарения, этерификация, сорбция

Поступила: 31.10.2024

Доработана: 11.12.2024

Принята в печать: 08.04.2025

Для цитирования

Иванова Ю.Ф., Емельянов В.В., Леванова С.В., Тельнов Ю.Н. Определение энтальпии испарения сложных эфиров пентаэритрита различного строения с использованием газохроматографических характеристик удерживания. *Тонкие химические технологии*. 2025;20(3):203–214. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-3-203-214>

RESEARCH ARTICLE

Determination of the enthalpy of evaporation of pentaerythritol esters of various structures using gas chromatographic retention characteristics

Yulia F. Ivanova, Vladimir V. Emelyanov✉, Svetlana V. Levanova, Yuri N. Telnov

Samara State Technical University, Samara, 443100 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: koraks95@mail.ru

Abstract

Objectives. The work set out to prepare and chromatographically analyze pentaerythritol esters, use gas chromatography to determine the Kováts logarithmic retention indices and enthalpies of sorption, and evaluate the enthalpy of evaporation of pentaerythritol tetraesters based on linear correlations with enthalpies of sorption and logarithmic retention indices.

Methods. The synthesis was carried out in an isothermal stirred reactor at $T = 393.2$ K at a molar ratio of pentaerythritol to carboxylic acid of 1 : 4 in self-catalysis mode to avoid side reactions that occur during aggressive acid catalysis. The obtained samples were analyzed using Chromatec Analytic hardware and software complex based on a Kristall-2000M chromatograph equipped with a capillary column ($60\text{ m} \times 0.32\text{ mm} \times 0.5\text{ }\mu\text{m}$) having BP-1 grafted stationary phase (100% dimethylpolysiloxane). The analysis conditions were as follows: isothermal mode; column temperature, 433.2–603.2 K; evaporator and detector temperatures, 623.2 K; gas flow split, 1 : 50; carrier gas, helium; volume of injected sample, 0.15 μL ; diluent of reaction samples, methanol.

Results. For the first time, the values of the Kováts retention indices and enthalpies of sorption were found for 31 pentaerythritol esters of various structures (mono-, di-, tri-, and tetramethanoates; 2-methylpentanoates; 4-methylpentanoates; 2,2-dimethylbutanoates; 2-ethylbutanoates; octanoates; nanoates; and decanoates). The obtained correlation equations were used to estimate the enthalpy of evaporation of pentaerythritol tetraesters (for 7 compounds, data were obtained for the first time).

Conclusions. The retention parameters were found as linear dependencies with a high degree of correlation ($R^2 > 0.99$) in the studied temperature range (433.2–603.2 K). The enthalpies of evaporation calculated based on the enthalpies of sorption and logarithmic retention indices within the limits of error of the correlation dependencies coincide with the literature data and the values predicted by the quantitative structure–property relationship method. The obtained data can be used to design units for separating multicomponent mixtures and identify these compounds.

Keywords

pentaerythritol esters, retention indices, enthalpy of evaporation, esterification, sorption

Submitted: 31.10.2024

Revised: 11.12.2024

Accepted: 08.04.2025

For citation

Ivanova Yu.F., Emelyanov V.V., Levanova S.V., Telnov Yu.N. Determination of the enthalpy of evaporation of pentaerythritol esters of various structures using gas chromatographic retention characteristics. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2025;20(3):203–214. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-3-203-214>

ВВЕДЕНИЕ

Сложные эфиры на основе пентаэритрита являются востребованными в различных областях мировой промышленности. Данный интерес продиктован, в первую очередь, возможностью варьирования химических и/или физических свойств путем введения различного числа кислотных фрагментов той или иной структуры. Это позволяет использовать их в качестве пластифицирующих композиций для полимерных продуктов, алкидных смол, смазочных материалов, неподвижных хроматографических фаз, неионогенных поверхностно-активных веществ [1–6].

Массовое применение пластификаторов ограничивается рядом требований, накладываемых техническими и экономическими нормами: необходимостью отсутствия запаха и цветности, коммерческой доступности, а также термодинамической совместимости с полимерным материалом [7]. Таким свойствам, как правило, удовлетворяют сложные эфиры пентаэритрита линейного и изо-строения со средней молекулярной массой в диапазоне 400–800 г/моль [8]. При этом наиболее существенный эффект проявляют соединения разветвленной структуры, обладающие более высокой устойчивостью к эмиссии из полимера, по сравнению с их изомерами линейной структуры.

Для создания оптимальных технологий получения сложноэфирных продуктов необходимы надежные данные по энтальпиям испарения, которые используются при проектировании реакционных узлов или узлов разделения [9]. Экспериментальное определение базируется на получении давления насыщенного пара различными методами — прямыми (эбулиометрия), косвенными (транспирация) и др. Однако при этом возникают сложности: классический эбулиометрический метод непригоден для соединений, имеющих малую термостабильность (что однозначно проявляется для разветвленных сложноэфирных структур), а при использовании метода транспирации эксперимент может оказаться чрезвычайно длительным ввиду высокой молекулярной массы сложного эфира [10–11].

В последнее время все большее значения приобретают методы моделирования, позволяющие с удовлетворительной точностью проводить экспрессную оценку энтальпии испарения исходя из надежных параметров удерживания соединений, получаемых в условиях газовой хроматографии [12].

Цель данной работы — получить и хроматографически проанализировать сложные эфиры пентаэритрита; определить индексы удерживания Ковача для ряда неизученных сложных эфиров пентаэритрита различной структуры; определить энтальпии

сорбции; оценить энтальпии испарения для тетраэфиров путем прогнозирования на основе экспериментальных корреляций.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез сложных эфиров пентаэритрита

В качестве объектов исследования были использованы сложные эфиры пентаэритрита, не имеющие справочного описания по индексам удерживания в условиях газожидкостной хроматографии на основе следующих кислот: муравьиная (98%, *neoFroxx GmbH*, Германия); 2-метилпентановая (98%, *Merck*, Германия); 4-метилпентановая (99%, *Sigma-Aldrich*, США); 2,2-диметилбутановая (98%, *Acros Organics*, США); 2-этилбутановая (99%, *Acros Organics*, США); октановая (99%, *Sigma-Aldrich*, США); нонановая (99%, *Sigma-Aldrich*, США); декановая (99%, *Sigma-Aldrich*, США), получаемых по нижеизложенной схеме.

Синтезы проводили при мольном соотношении спирт : карбоновая кислота = 1 : 4 с целью получения продуктов всех степеней замещения. Оборудование эксперимента — реактор с рубашкой (*RULLAB*, Россия), соединенный с обратным холодильником. Термостатирование реактора проводилось

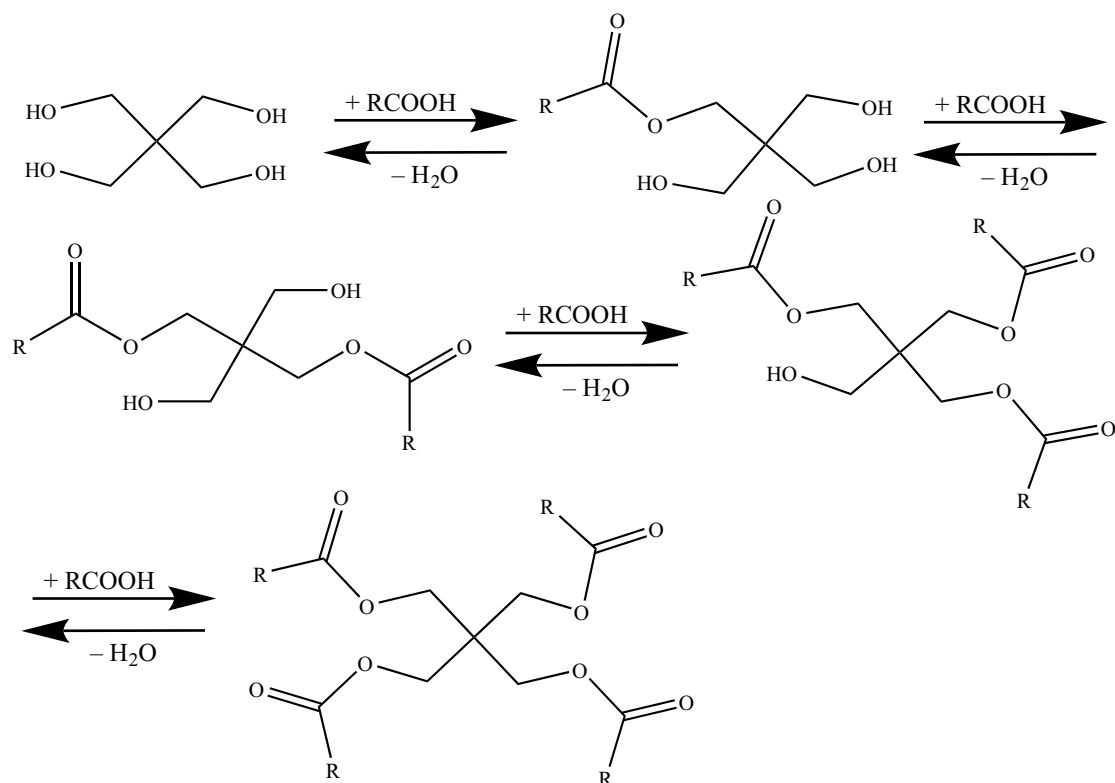


Схема. Получение сложных эфиров пентаэритрита

Scheme. Synthesis of pentaerythritol esters

за счет циркуляции полиметилсилоксана ПМС-200 (*Acros Organics*, США) с помощью циркуляционного масляного термостата (*Huber*, Германия). Температура реакции — 393 К. Процесс проводили в режиме самокатализа во избежание протекания побочных превращений, имеющих место при агрессивном кислотном катализе. Перемешивание реакционной системы производилось с использованием магнитной мешалки (*Heidolph*, Германия). Реакцию вели до появления сигналов всех 4 возможных продуктов — моноэфиров, диэфиров, триэфиров и тетраэфиров. Глубина превращения пентаэритрита проводилась в соответствии с кинетическим контролем реакции по изменению хроматографических сигналов во времени (постепенному исчерпыванию спирта и «накоплению–падению» концентраций в ряду моно-, ди-, три- и тетразамещенных продуктов).

Анализ реакционной смеси

Анализ полученных образцов проводили с использованием программно-аппаратного комплекса «Хроматэк-Аналитик» на базе хроматографа «Кристалл-2000М» (*Хроматэк*, Россия), оснащенного капиллярной колонкой (60 м × 0.32 мм × 0.5 мкм) с привитой неподвижной фазой ВР-1 (100% диметилполисилоксан, *Хроматэк*, Россия). Условия анализа: изотермический режим; температура колонки 433.2–603.2 К; температура испарителя 623.2 К; температура детектора 623.2 К; деление газового потока 1 : 50; газ носитель — гелий; объем вводимой пробы — 0.15 мкл; для разбавления реакционных проб применяли метанол (*Acros Organics*, США). Концентрационный диапазон измеряемых соединений находился на уровне 0.2–0.6 мг/мл. Фактор асимметрии хроматографических пиков был равен 1, что исключает возможность перегрузки хроматографической колонки, а также ее физическую модификацию, что могло привести к искажению значений индексов удерживания [13–14].

Определение параметров удерживания

Определение индексов удерживания и энтальпий сорбции проводили по уравнениям (1–4) [15].

$$I_x = \frac{\ln(t'_x) - \ln(t'_z)}{\ln(t'_{z+1}) - \ln(t'_z)} \cdot 100 + 100z, \quad (1)$$

$$\ln(k) = \frac{\Delta \bar{S}_{\text{сорб}}}{R} - \frac{\Delta \bar{U}_{\text{сорб}}}{RT}, \quad (2)$$

$$k = \frac{t_R - t_M}{t_M}, \quad (3)$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{сорб}}(T_{\text{ср}}) = \Delta \bar{U}_{\text{сорб}}(T_{\text{ср}}) - RT, \quad (4)$$

где I_x — индекс удерживания исследуемого вещества; t'_x , t'_z , t'_{z+1} — приведенное время удерживания исследуемого образца x и нормальных алканов с числом атомов углерода z , а также $z+1$; $R = 8.3145$ Дж/(моль·К) — универсальная газовая постоянная; t_R — абсолютное время удерживания исследуемого вещества; t_M — мертвое время удерживания; k — фактор удерживания; $\Delta \bar{U}_{\text{сорб}}$ — изменение внутренней энергии при средней температуре эксперимента; $\Delta \bar{S}_{\text{сорб}}$ — энтропия при средней температуре эксперимента; $\Delta \bar{H}_{\text{сорб}}(T_{\text{ср}})$ — энтальпия сорбции при средней температуре эксперимента.

Приведение экспериментальных значений энтальпий сорбции к температуре 298.2 К выполняли с помощью уравнения (5):

$$\Delta H_{\text{сорб}}(298.2 \text{ К}) = \Delta \bar{H}_{\text{сорб}}(T_{\text{ср}}) + (-\Delta_{\text{ж}}^{\text{п}} C_P^{\circ})(298.2 - T_{\text{ср}}), \quad (5)$$

где $\Delta_{\text{ж}}^{\text{п}} C_P^{\circ}$ — теплоемкость фазового перехода «жидкость–пар», спрогнозированная по методу, предложенному авторами в работе [16] на основе модифицированных индексов Рандича.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Индексы удерживания

Для всех соединений в температурном интервале 433.2–603.2 К (все исследованные температурные режимы приведены в табл. 1) удалось достичь четкого разделения компонентов анализируемой пробы, за исключением монодеканоатов пентаэритрита, что, вероятно, связано со схожими значениями времен удерживания нормальных алканов.

Доверительный интервал при определении индексов удерживания определялся при 3–4 измерениях и составлял не более 0.2 ед.

Экспериментальные значения логарифмических индексов удерживания, а также их температурные зависимости приведены в табл. 1.

Одной из известных зависимостей, связывающей логарифмический индекс удерживания со структурой соединения, является корреляция относительно числа атомов углерода в кислотном фрагменте сложного эфира при наличии линейной структуры. Для этого необходимо иметь данные для определения индекса удерживания при единой температуре. В качестве такой температуры было выбрано значение 513.2 К на основе данных, полученных в работе [17], а также в связи с тем, что данная температура находится в исследуемом нами диапазоне (433.2–603.2 К), что позволяет провести удовлетворительную аппроксимацию к 513.2 К.

Таблица 1. Экспериментальные значения индексов удерживания сложных эфиров пентаэритрита

Table 1. Experimental values of retention indices of pentaerythritol esters

№	T, K / I _i				I _{513.2}	ΔI/ΔT	a*	b*	R ²
Моноэфиры Monoesters									
Метаноат Methanoate	433.2 1272.2	443.2 1279.5	453.2 1285.0	463.2 1290.4	1320.8	6.1	0.6011	1012.4	0.994
2-Метилпентаноат 2-Methylpentanoate	523.2 1912.7	533.2 1920.5	543.2 1928.3	553.2 1935.2	1905.3	7.5	0.7533	1518.8	0.999
4-Метилпентаноат 4-Methylpentanoate	523.2 1989.0	533.2 1997.0	543.2 2004.9	553.2 2014.1	1980.5	8.4	0.8323	1553.4	0.999
2,2-Диметилбутаноат 2,2-Dimethylbutanoate	503.2 1750.6	513.2 1750.6	523.2 1750.7	533.2 1750.8	1750.6	0.1	0.0067	1747.2	0.999
2-Этилбутаноат 2-Ethylbutanoate	513.2 1572.2	523.2 1576.4	533.2 1581.3	543.2 1585.3	1572.2	4.4	0.4438	1344.4	0.999
Октаноат Octanoate	573.2 2113.2	583.2 2122.1	593.2 2130.7	603.2 2139.8	2060.1	8.9	0.8848	1606.0	0.999
Наноат Nanoate	573.2 2233.0	583.2 2242.6	593.2 2252.0	603.2 2262.4	2174.4	9.8	0.9759	1673.5	0.999
Диэфиры Diesters									
Метаноат Methanoate	433.2 1452.6	443.2 1457.4	453.2 1461.7	463.2 1466.8	1490.1	4.7	0.4680	1249.9	0.999
2-Метилпентаноат 2-Methylpentanoate	513.2 2166.7	523.2 2172.9	533.2 2183.4	543.2 2188.9	2166.7	7.4	0.7720	1770.3	0.985
4-Метилпентаноат 4-Methylpentanoate	523.2 2285.4	533.2 2289.8	543.2 2293.9	553.2 2299.4	2280.6	4.7	0.4603	2044.4	0.996
2,2-Диметилбутаноат 2,2-Dimethylbutanoate	503.2 2092.6	513.2 2102.6	523.2 2110.8	533.2 2121.6	2102.6	9.7	0.9528	1613.2	0.998
2-Этилбутаноат 2-Ethylbutanoate	513.2 2067.5	523.2 2074.3	533.2 2079.7	543.2 2086.8	2067.5	6.4	0.6337	1742.4	0.997
Октаноат Octanoate	573.2 2723.4	583.2 2729.3	593.2 2735.1	603.2 2742.3	2685.7	6.3	0.6253	2364.8	0.997
Наноат Nanoate	573.2 2919.4	583.2 2925.7	593.2 2932.0	603.2 2938.2	2881.8	6.3	0.6280	2559.4	0.999
Деканоат Decanoate	—	—	593.2 3113.0	603.2 3119.7	3059.7	2.7	0.6670	2117.4	—
Триэфиры Triesters									
Метаноат Methanoate	433.2 1506.7	443.2 1509.7	453.2 1512.7	463.2 1516.2	1532.0	3.2	0.3178	1368.9	0.999
2-Метилпентаноат 2-Methylpentanoate	513.2 2491.7	523.2 2494.6	533.2 2497.1	543.2 2499.6	2491.7	2.6	0.2617	2357.5	0.999
4-Метилпентаноат 4-Methylpentanoate	523.2 2588.9	533.2 2591.0	543.2 2593.5	553.2 2595.7	2586.6	2.3	0.2292	2469.0	0.999
2,2-Диметилбутаноат 2,2-Dimethylbutanoate	503.2 2385.7	513.2 2391.2	523.2 2396.3	533.2 2401.7	2391.2	5.3	0.5318	2118.1	0.999
2-Этилбутаноат 2-Ethylbutanoate	513.2 2329.7	523.2 2332.1	533.2 2334.0	543.2 2336.4	2329.7	2.2	0.2207	2216.5	0.999
Октаноат Octanoate	573.2 3273.9	583.2 3275.0	593.2 3276.4	603.2 3277.6	3266.5	1.2	0.1236	3203.0	0.998

Таблица 1. Продолжение

Table 1. Continued

№	$T, K / I_i$				$I_{513.2}$	$\Delta I / \Delta T$	a^*	b^*	R^2
Наноат Nanoate	573.2 3555.4	583.2 3558.0	593.2 3560.6	603.2 3563.1	3540.2	2.6	0.2548	3409.4	0.999
Деканоат Decanoate	573.2 3840.3	583.2 3841.4	593.2 3842.7	603.2 3843.7	3833.4	1.1	0.1150	3774.4	0.998
Тетраэфиры Tetraesters									
Метаноат Methanoate	433.2 1537.3	443.2 1538.5	453.2 1540.3	463.2 1541.5	1548.7	1.4	0.1440	1474.8	0.995
2-Метилпентаноат 2-Methylpentanoate	513.2 2751.5	523.2 2750.8	533.2 2749.7	553.2 2747.7	2751.5	-0.9	-0.0967	2801.3	0.996
4-Метилпентаноат 4-Methylpentanoate	523.2 2881.7	533.2 2879.7	543.2 2877.5	553.2 2875.5	2883.8	-2.1	-0.2089	2991.0	0.999
2,2-Диметилбутаноат 2,2-Dimethylbutanoate	503.2 2616.8	513.2 2619.3	523.2 2621.8	533.2 2624.6	2619.3	2.6	0.2593	2486.3	0.999
2-Этилбутаноат 2-Ethylbutanoate	513.2 2650.2	523.2 2649.8	533.2 2649.4	543.2 2649.0	2650.2	-0.4	-0.0415	2671.5	0.999
Октаноат Octanoate	573.2 3737.9	583.2 3733.5	593.2 3729.8	603.2 3725.7	3761.8	-4.1	-0.4015	3967.9	0.999
Наноат Nanoate	573.2 4102.3	583.2 4098.2	593.2 4094.1	603.2 4090.0	4126.9	-4.1	-0.4072	4335.6	0.999
Деканоат Decanoate	573.2 4430.6	583.2 4426.0	593.2 4421.2	603.2 4416.5	4459.1	-4.7	-0.4729	4701.7	0.999

* Коэффициенты a и b получены из температурной зависимости логарифмических индексов удерживания $I = aT + b$, где T — температура хроматографической колонки в К.

* The coefficients a and b are derived from the temperature dependence $I = aT + b$ of the logarithmic retention indices, where T is the temperature of the chromatographic column, K.

Зависимость индексов удерживания от числа атомов углерода в кислотном фрагменте (см. рисунок) демонстрирует хорошую линейризацию ($R^2 = 0.999$), что говорит об адекватности полученных результатов.

Энтальпии сорбции и прогнозирование энтальпии испарения

Результаты расчета энтальпии сорбции приведены в табл. 2.

Анализ величин энтальпий сорбции, приведенной к температуре 298.2 К показал, что зависимость энтальпии сорбции от числа замещенных гидроксильных групп имеет линейную анаморфозу для эфиров с различным кислотным фрагментом, что свидетельствует об аддитивном вкладе метиленового фрагмента в значение энтальпии. При этом значения энтальпии сорбции для метаноатов пентаэритрита в условиях погрешности имеют схожие значения, что, вероятно, связано с отсутствием метиленового фрагмента.

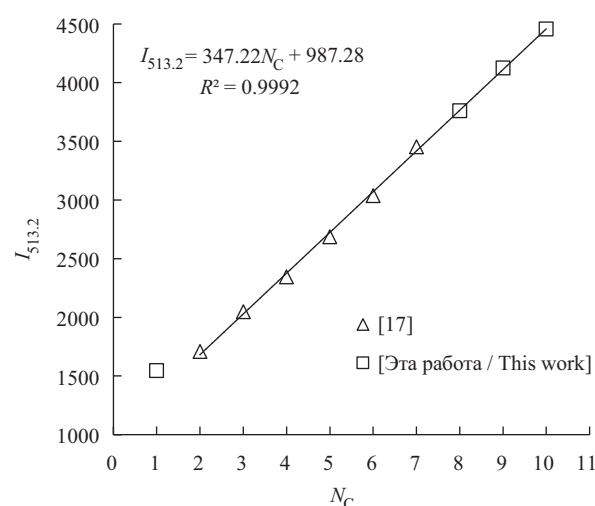


Рис. Зависимость индексов удерживания тетраэфиров пентаэритрита линейного строения при температуре 513.2 К от числа атомов углерода в кислотном фрагменте

Fig. Dependence of the retention indices of pentaerythritol tetraesters of linear structure at a temperature of 513.2 K on the number of carbon atoms in the acid fragment

Таблица 2. Экспериментальные значения энтальпий сорбции сложных эфиров пентаэритрита

Table 2. Experimental values of enthalpy of sorption of pentaerythritol esters

№	$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{n}} C_P^{\circ}$, Дж/(моль К) $-\Delta_{\text{лиq}}^{\text{vap}} C_P^{\circ}$, J/(mol K)	$T_{\text{ср}}$, К $T_{\text{ав}}$, К	$-\Delta \bar{H}_{\text{сорб}}(T_{\text{ср}})$, кДж/моль $-\Delta \bar{H}_{\text{sorb}}(T_{\text{av}})$, kJ/mol	$-\Delta H_{\text{сорб}}^{\circ}(298.2)$, кДж/моль $-\Delta H_{\text{sorb}}^{\circ}(298.2)$, kJ/mol
Моноэфиры Monoesters				
Метаноат Methanoate	193.0	448.2	49.8 ± 3.9	80.8 ± 6.6
2-Метилпентаноат 2-Methylpentanoate	219.5	538.2	60.1 ± 4.9	112.8 ± 9.2
4-Метилпентаноат 4-Methylpentanoate	219.7	538.2	68.6 ± 0.4	121.4 ± 0.8
2,2-Диметилбутаноат 2,2-Dimethylbutanoate	215.6	518.2	63.6 ± 0.2	111.0 ± 0.3
2-Этилбутаноат 2-Ethylbutanoate	219.7	528.2	62.0 ± 0.7	112.5 ± 1.2
Октаноат Octanoate	236.1	588.2	76.6 ± 0.5	145.0 ± 0.9
Наноат Nanoate	243.2	588.2	79.8 ± 1.3	150.3 ± 2.6
Диэфиры Diesters				
Метаноат Methanoate	180.1	448.2	54.8 ± 2.7	81.8 ± 4.1
2-Метилпентаноат 2-Methylpentanoate	224.4	528.2	75.6 ± 1.0	127.2 ± 1.6
4-Метилпентаноат 4-Methylpentanoate	224.9	538.2	76.2 ± 0.7	130.1 ± 1.2
2,2-Диметилбутаноат 2,2-Dimethylbutanoate	217.3	523.2	69.9 ± 0.4	118.8 ± 0.6
2-Этилбутаноат 2-Ethylbutanoate	224.8	528.2	72.3 ± 0.6	124.0 ± 1.0
Октаноат Octanoate	253.3	588.2	81.8 ± 0.6	155.3 ± 1.3
Наноат Nanoate	265.9	588.2	85.7 ± 1.2	162.8 ± 2.4
Деканоат Decanoate	278.7	598.2	85.8	169.4
Триэфиры Triesters				
Метаноат Methanoate	167.2	448.2	57.5 ± 3.1	82.6 ± 4.5
2-Метилпентаноат 2-Methylpentanoate	224.7	528.2	86.2 ± 0.8	137.9 ± 1.2
4-Метилпентаноат 4-Methylpentanoate	225.4	538.2	86.0 ± 0.6	140.1 ± 1.0
2,2-Диметилбутаноат 2,2-Dimethylbutanoate	214.3	518.2	80.6 ± 0.1	127.8 ± 0.1
2-Этилбутаноат 2-Ethylbutanoate	225.2	528.2	83.9 ± 0.8	135.6 ± 1.2

Таблица 2. Продолжение

Table 2. Continued

№	$-\Delta_{\text{ж}}^{\text{п}} C_P^{\circ}$, Дж/(моль К) $-\Delta_{\text{лиq}}^{\text{vap}} C_P^{\circ}$, J/(mol K)	$T_{\text{ср}}$, К $T_{\text{ав}}$, К	$-\Delta \bar{H}_{\text{сорб}}(T_{\text{ср}})$, кДж/моль $-\Delta \bar{H}_{\text{sorb}}(T_{\text{ав}})$, kJ/mol	$-\Delta H_{\text{сорб}}^{\circ}(298.2)$, кДж/моль $-\Delta H_{\text{sorb}}^{\circ}(298.2)$, kJ/mol
Октаноат Octanoate	265.5	588.2	98.2 ± 0.9	175.2 ± 1.7
Наноат Nanoate	283.4	588.2	103.6 ± 1.1	185.8 ± 2.1
Деканоат Decanoate	301.8	598.2	103.7	194.3
Тетраэфиры Tetraesters				
Метаноат Methanoate	154.2	448.2	60.0 ± 2.9	83.1 ± 4.1
2-Метилпентаноат 2-Methylpentanoate	221.8	530.7	93.2 ± 0.7	144.7 ± 1.1
4-Метилпентаноат 4-Methylpentanoate	222.8	538.2	96.7 ± 0.7	150.2 ± 1.1
2,2-Диметилбутаноат 2,2-Dimethylbutanoate	208.3	518.2	89.1 ± 0.1	134.9 ± 0.2
2-Этилбутаноат 2-Ethylbutanoate	222.6	528.2	93.4 ± 0.6	144.6 ± 0.9
Октаноат Octanoate	274.4	588.2	112.9 ± 0.9	192.5 ± 1.6
Наноат Nanoate	297.7	588.2	120.6 ± 1.6	206.9 ± 2.9
Деканоат Decanoate	321.5	598.2	130.5 ± 1.9	227.0 ± 3.4

Общее уравнение (за исключением метаноатов), описывающее взаимосвязь индекса удерживания, приведенного к единой температуре, и энтальпии сорбции имеет вид:

$$-\Delta H_{\text{сорб}}^{\circ}(298.2) = -6.682N_i + 0.047I_{513.2} + 40.371, (R^2 = 0.965), \quad (6)$$

где N_i — число замещенных гидроксильных групп в молекуле пентаэритрита для соединения i : моноэфир ($N = 1$); диэфир ($N = 2$); триэфир ($N = 3$); тетраэфир ($N = 4$); характеристики прогнозирующей способности по полученному уравнению: максимальное отклонение — 14.3; средняя погрешность прогнозируемых значений — 4.1; стандартное отклонение погрешности — 3.9.

Определение энтальпий испарения возможно путем линейных корреляций относительно хроматографических параметров удерживания:

$$\Delta H_{\text{исп}}^{\circ}(298) = f(I_T),$$

$$\Delta H_{\text{исп}}^{\circ}(298) = f(-\Delta H_{\text{сорб}}^{\circ}(298.2)),$$

где I_T — индекс удерживания соединения при определенной температуре T , К.

Используя приведенные в литературе значения по энтальпиям испарения и энтальпиям сорбции для некоторых тетраэфиров пентаэритрита [17, 18], мы получили следующие корреляционные уравнения (7, 8):

$$\Delta H_{\text{исп}}^{\circ}(298) = 0.0367I_{513.2} + 43.387, (R^2 = 0.991), \quad (7)$$

$$\Delta H_{\text{исп}}^{\circ}(298) = -0.824\Delta H_{\text{сорб}}^{\circ}(298) + 27.055, (R^2 = 0.994). \quad (8)$$

В табл. 3 значения энтальпий испарения тетраэфиров пентаэритрита сравнили со значениями, спрогнозированными по методу Quantitative Structure-Property Relationship (QSPR) [19].

Полученные значения энтальпии испарения находятся на уровне, приемлемом для технических расчетов. Отклонения относительно QSPR метода и литературных данных по тетраэфирам пентаэритрита составляют 3–6%.

Таблица 3. Значения энтальпии испарения тетраэфиров пентаэритрита, полученные разными методами

Table 3. Values of the enthalpies of evaporation of pentaerythritol tetraesters, obtained by various methods

Компонент Component	$\Delta H_{\text{исп}}^{\circ}(298)$, кДж/моль $\Delta H_{\text{evap}}^{\circ}(298)$, kJ/mol			
	Полученные в работе This work		Литературные данные Literature data	Аддитивный метод QSPR [21] Additive method QSPR [21]
	(7)	(8)		
Метаноат Methanoate	100.3 ± 2.0	95.5 ± 1.6	–	102.2 ± 2.8
Этаноат Ethanoate	105.4 ± 0.8	105.0 ± 1.7	106.9 ± 1.8 [18]	106.6 ± 3.0
Пропионат Propionate	118.1 ± 0.9	117.6 ± 1.9	115.0 ± 2.1 [18]	115.7 ± 3.2
Бутаноат Butanoate	129.8 ± 1.0	129.9 ± 2.1	129.8 ± 2.3 [18]	127.4 ± 3.6
2-Метилпропаноат 2-Methylpropanoate	123.2 ± 1.0	123.7 ± 2.0	122.8 ± 2.5 [18]	121.8 ± 3.4
Пентаноат Pentanoate	142.9 ± 1.1	143.5 ± 2.4	144.2 ± 2.3 [18] 134.0 ± 1.9 [18]	141.1 ± 4.0
3-Метилбутаноат 3-Methylbutanoate	135.7 ± 1.1	135.0 ± 2.2	137.4 ± 2.4 [18]	135.7 ± 3.8
2,2-Диметилпропионат 2,2-Dimethylpropionate	125.1 ± 1.0	126.2 ± 2.1	125.2 ± 2.5 [18]	125.9 ± 3.5
Капроат Caproate	156.4 ± 1.3	155.0 ± 2.6	155.4 ± 3.0 [18]	155.1 ± 4.3
2-Метилпентаноат 2-Methylpentanoate	144.4 ± 2.8	146.2 ± 2.4	–	149.4 ± 4.2
4-Метилпентаноат 4-Methylpentanoate	149.3 ± 2.9	150.7 ± 2.5	–	150.1 ± 4.2
2,2-Диметилбутаноат 2,2-Dimethylbutanoate	139.6 ± 2.7	138.1 ± 2.3	–	139.9 ± 3.9
2-Этилбутаноат 2-Ethylbutanoate	140.7 ± 2.8	146.1 ± 2.4	–	149.9 ± 4.2
Гептаноат Heptanoate	168.5 ± 1.6	169.2 ± 2.8	168.5 ± 2.8 [18] 167.5 ± 2.3 [20]	170.3 ± 4.8
Октаноат Octanoate	181.6 ± 3.6	185.6 ± 3.1	–	186.2 ± 5.2
Наноат Nanoate	195.0 ± 3.8	197.4 ± 3.3	193.6 ± 2.0 [20]	202.4 ± 5.7
Деканоат Decanoate	207.2 ± 4.1	214.0 ± 3.5	–	219.1 ± 6.1

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально определены значения индексов удерживания Ковача и оценены энтальпии сорбции для 31 сложного эфира пентаэритрита различной структуры. Значения индексов удерживания представляют собой линейные зависимости с высокой степенью корреляции ($R^2 > 0.99$) в исследованном

температурном диапазоне (433.2–603.2 К). На основании корреляционных уравнений оценены энтальпии испарения для тетраэфиров пентаэритрита (для 7 из них данные получены впервые). Рассчитанные энтальпии испарения в пределах погрешности корреляционных уравнений совпадают с литературными и прогнозируемыми по QSPR методу значениями. Полученные данные могут быть

использованы для проектирования узлов разделения многокомпонентных смесей и идентификации данных соединений.

Благодарности

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

Acknowledgments

The research was supported by the Russian Science Foundation, grant No. 24-79-00158, <https://rscf.ru/project/24-79-00158>.

Вклад авторов

Ю.Ф. Иванова — выполнение эксперимента, обработка данных, написание статьи.

В.В. Емельянов — выполнение эксперимента, обработка данных, написание статьи.

С.В. Леванова — обработка данных, написание статьи.

Ю.Н. Тельнов — выполнение эксперимента.

Authors' contributions

Yu.F. Ivanova — experiment execution, data processing, writing the article.

V.V. Emelyanov — experiment execution, data processing, writing the article.

S.V. Levanova — data processing, writing the article.

Yu.N. Telnov — experiment execution.

Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов, требующих раскрытия в данной статье.

The authors declare that they have no conflicts of interest that require disclosure in this article.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Howell B.A., Alrubayyi A., Ostrander E.A. Thermal properties of charring plasticizers from the biobased alcohols, pentaerythritol and 3,5-dihydroxybenzoic acid. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2019;138(25):2661–2668. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08311-8>
2. Пискарев В.В., Викторова Е.А. Современные алкидные краски, их свойства, состав, использование в дизайне и спектр применения. *Вестник Казанского технологического университета.* 2014;17(17):89–91.
3. Миняева О.А., Куприянова Н.П., Григорьева У.А. Влияние добавок неионогенных ПАВ в качестве эмульгаторов на температуру плавления основы мягких лекарственных форм. *Современные проблемы науки и образования.* 2015;1(1):1978.
4. Kurganov A.A., Victorova E.P., Kanateva E.Yu. Monolithic capillary columns based on pentaerythritol acrylates for molecular-size-based separations of synthetic polymers. *J. Sep. Sci.* 2015;38(13):2223–2228. <https://doi.org/10.1002/jssc.201500211>
5. Кучеренко Е.В., Мельник Д.М., Королев А.А., Канатьева А.Ю., Пирогов А.В., Курганов А.А. Монолитные капиллярные колонки на основе тетраакрилата пентаэритрита для хроматографического анализа пептидов. *Журн. физ. химии.* 2015;89(9):1688–1692. <https://doi.org/10.7868/S0044453715090198>
6. Тонконогов Б.П., Попова К.А., Хурумова А.Ф. Перспективы применения сложных эфиров отечественного производства в качестве основ масел для авиационной техники. *Труды Российского государственного университета нефти и газа имени И.М. Губкина.* 2015;278(1):109–120.
7. Сильман А.В., Ниязбакиев И.И., Смирнова Ю.К. Бесфталатные пластификаторы. В сб.: *Современные научные исследования: проблемы и пути их решения: сборник научных трудов по материалам Международной научно-практической конференции.* СПб: Профессиональная наука; 2020. С. 59–62.
8. Wypych G. *Handbook of Plasticizers*: 2nd ed. Toronto: Chemtech Publishing; 2012. 748 p.

REFERENCES

1. Howell B.A., Alrubayyi A., Ostrander E.A. Thermal properties of charring plasticizers from the biobased alcohols, pentaerythritol and 3,5-dihydroxybenzoic acid. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2019;138(25):2661–2668. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08311-8>
2. Piskarev V.V., Viktorova E.A. Modern alkyd paints, their properties, composition, use in design and range of applications. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta = Herald of Kazan Technological University.* 2014;17(17):89–91 (in Russ.).
3. Minyaeva O.A., Kupriyanova N.P., Grigorieva U.A. Effect of nonionic surfactants as emulsifiers on the melting temperature of soft medicinal forms basis. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya = Modern Problems of Science and Education.* 2015;1(1):1978 (in Russ.).
4. Kurganov A.A., Victorova E.P., Kanateva E.Yu. Monolithic capillary columns based on pentaerythritol acrylates for molecular-size-based separations of synthetic polymers. *J. Sep. Sci.* 2015;38(13):2223–2228. <https://doi.org/10.1002/jssc.201500211>
5. Kucherenko E.V., Melnik D.M., Korolev A.A., et al. Monolithic Capillary Columns Based on Pentaerythritol Tetraacrylate for Peptide Analysis. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2015; 89(9): 1688–1692. <https://doi.org/10.7868/S0044453715090198> [Original Russian Text: Kucherenko E.V., Melnik D.M., Korolev A.A., Kanateva A.Yu., Pirogov A.V., Kurganov A.A. Monolithic Capillary Columns Based on Pentaerythritol Tetraacrylate for Peptide Analysis. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii.* 2015;89(9):1478–1483 (in Russ.). <https://doi.org/10.7868/S0044453715090198>]
6. Tonkonogov B.P., Popova K.A., Hurumova A.F. Perspective of using esters as a national production as bases of oils for the aircraft equipment. *Trudy Rossiiskogo gosudarstvennogo universiteta nefi i gaza imeni I.M. Gubkina = Proceedings of Gubkin University.* 2015;278(1):109–120 (in Russ.).
7. Silman A.V., Niyazbakiev I.I., Smirnova Yu.K. Phthalate-free plasticizers. In: *Modern Scientific Research: Problems and Solutions: A collection of materials of the International Scientific and Practical Conference.* St. Petersburg; 2020. P. 59–62 (in Russ.).

9. Рыжкин Д.А., Раева В.М. Сравнение методов расчета энтальпии парообразования бинарных азеотропных смесей. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(4):279–292. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-4-279-292>
10. Krasnykh E.L., Druzhinina Y.A., Portnova S.V., Smirnova Y.A. Vapor pressure and enthalpy of vaporization of trimethylolpropane and carboxylic acids esters. *Fluid Phase Equilib.* 2018;462:111–117. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.01.018>
11. Nesterova T.N., Nazmutdinov A.G., Tsvetkov V.S., Rozhnov A.M., Roshchupkina I.Yu. Vapour pressures and enthalpies of vaporization of alkylphenols. *J. Chem. Thermodyn.* 1990;22(4):365–377. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(90\)90122-7](https://doi.org/10.1016/0021-9614(90)90122-7)
12. Wu E., Sinha S., Yang C., Zhang M., Acree W.E. Abraham Solvation Parameter Model: Calculation of L Solute Descriptors for Large C₁₁ to C₄₂ Methylated Alkanes from Measured Gas–Liquid Chromatographic Retention Data. *Liquids*. 2022;2(3):85–105. <https://doi.org/10.3390/liquids2030007>
13. Зенкевич И.Г., Олисов Д.А. Эффекты дискриминации состава проб при их дозировании в капиллярные газохроматографические колонки с делением потока. *Журн. анал. химии*. 2019;74(7):40–47. <https://doi.org/10.1134/S0044450219070223>
14. Зенкевич И.Г., Павловский А.А. Аномальная температурная зависимость газохроматографических индексов удерживания полярных соединений на неполярных фазах. *Журн. физ. химии*. 2016;90(5):792–799. <https://doi.org/10.7868/S0044453716040348>
15. Портнова С.В., Ямщикова Ю.Ф., Красных Е.Л. Характеристики удерживания и энтальпии сорбции сложных эфиров природных гидроксикарбоновых кислот на неподвижной фазе DB-1. *Журн. физ. химии*. 2019;93(3):577–583. <https://doi.org/10.1134/S0044453719020225>
16. Красных Е.Л., Портнова С.В. Прогнозирование изменения теплоемкости фазового перехода жидкость–пар на основе модифицированных индексов Рандича. Алканы и кислородсодержащие соединения. *Журн. структ. химии*. 2017;58(4):739–744. <https://doi.org/10.15372/JSC20170409>
17. Емельянов В.В., Красных Е.Л., Портнова С.В. Характеристики удерживания и энтальпии сорбции сложных эфиров пентаэритрита и кислот C₂–C₈ на неполярной неподвижной фазе. *Журн. физ. химии*. 2020;94(10):1567–1575. <https://doi.org/10.31857/S004445372010009X>
18. Emel'ianov V.V., Krasnykh E.L., Portnova S.V., Levanova S.V. Synthetic oils based on pentaerythritol esters. Vapor pressure and enthalpy of vaporization. *Fuel*. 2022;312:122908. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122908>
19. Красных Е.Л., Портнова С.В. Прогнозирование энтальпий испарения на основе модифицированных индексов Рандича. Сложные эфиры. *Журн. структ. химии*. 2016;57(3):466–474. <https://doi.org/10.15372/JSC20160303>
20. Razzouk A., Mokbel I., García J., Fernandez J., Msakni N., Jose J. Vapor pressure measurements in the range 10^{–5} Pa to 1 Pa of four pentaerythritol esters. Density and vapor–liquid equilibria modeling of ester lubricants. *Fluid Phase Equilib.* 2007;260(2):248–261. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2007.07.029>
21. Wypych G. *Handbook of Plasticizers*: 2nd ed. Toronto: Chemtech Publishing; 2012. 748 p.
22. Ryzhkin D.A., Raeva V.M. Comparison of methods for calculating the enthalpy of vaporization of binary azeotropic mixtures. *Fine Chem. Technol.* 2024;19(4):279–292. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-4-279-292>
23. Krasnykh E.L., Druzhinina Y.A., Portnova S.V., Smirnova Y.A. Vapor pressure and enthalpy of vaporization of trimethylolpropane and carboxylic acids esters. *Fluid Phase Equilib.* 2018;462:111–117. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.01.018>
24. Nesterova T.N., Nazmutdinov A.G., Tsvetkov V.S., Rozhnov A.M., Roshchupkina I.Yu. Vapour pressures and enthalpies of vaporization of alkylphenols. *J. Chem. Thermodyn.* 1990;22(4):365–377. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(90\)90122-7](https://doi.org/10.1016/0021-9614(90)90122-7)
25. Wu E., Sinha S., Yang C., Zhang M., Acree W.E. Abraham Solvation Parameter Model: Calculation of L Solute Descriptors for Large C₁₁ to C₄₂ Methylated Alkanes from Measured Gas–Liquid Chromatographic Retention Data. *Liquids*. 2022;2(3):85–105. <https://doi.org/10.3390/liquids2030007>
26. Zenkevich I.G., Olisov D.A. Effects of the Discrimination of Sample Composition with the Use of Split Injection into Gas Chromatographic Capillary Columns. *J. Anal. Chem.* 2019;74(Suppl 1):32–38. <https://doi.org/10.1134/S1061934819070190>
[Original Russian Text: Zenkevich I.G., Olisov D.A. Effects of the Discrimination of Sample Composition with the Use of Split Injection into Gas Chromatographic Capillary Columns. *Zhurnal Analiticheskoi Khimii*. 2019;74(7):40–47 (in Russ.). <https://doi.org/10.1134/S0044450219070223>]
27. Zenkevich I.G., Pavlovskii A.A. Anomalous temperature dependence of gas chromatographic retention indices of polar compounds on nonpolar phases. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2016;90(5):1074–1080. <https://doi.org/10.1134/S0036024416040336>
[Original Russian Text: Zenkevich I.G., Pavlovskii A.A. Anomalous temperature dependence of gas chromatographic retention indices of polar compounds on nonpolar phases. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*. 2016;90(5):792–799 (in Russ.). <https://doi.org/10.7868/S0044453716040348>]
28. Portnova S.V., Yamshchikova Y.F., Krasnykh E.L. Retention Characteristics and Sorption Enthalpies of Esters of Natural Hydroxycarboxylic Acids on DB-1 Stationary Phase. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2019;93(3):577–583. <https://doi.org/10.1134/S0036024419020213>
[Original Russian Text: Portnova S.V., Yamshchikova Y.F., Krasnykh E.L. Retention Characteristics and Sorption Enthalpies of Esters of Natural Hydroxycarboxylic Acids on DB-1 Stationary Phase. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*. 2019;93(3):464–5470 (in Russ.). <https://doi.org/10.1134/S0044453719020225>]
29. Krasnykh E.L., Portnova S.V. Prediction of changes in the heat capacity of the liquid–vapor phase transition based on modified Randić indices. Alkanes and oxygen-containing compounds. *J. Struct. Chem.* 2017;58(4):706–711. <https://doi.org/10.1134/S0022476617040096>
[Original Russian Text: Krasnykh E.L., Portnova S.V. Prediction of changes in the heat capacity of the liquid–vapor phase transition based on modified Randić indices. Alkanes and oxygen-containing compounds. *Zhurnal Strukturnoi Khimii*. 2017;58(4):739–744 (in Russ.). <https://doi.org/10.15372/JSC20170409>]

17. Emel'yanov V.V., Krasnykh E.L., Portnova S.V. Retention indices and sorption enthalpies of pentaerythritol and C₂–C₈ acid esters on nonpolar stationary phases. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2020;94(10):2168–2176. <https://doi.org/10.1134/S003602442010009X>
[Original Russian Text: Emel'yanov V.V., Krasnykh E.L., Portnova S.V. Retention indices and sorption enthalpies of pentaerythritol and C₂–C₈ acid esters on nonpolar stationary phases. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*. 2020;94(10):1567–1575 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S004445372010009X>]
18. Emel'yanov V.V., Krasnykh E.L., Portnova S.V., Levanova S.V. Synthetic oils based on pentaerythritol esters. Vapor pressure and enthalpy of vaporization. *Fuel*. 2022;312:122908. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122908>
19. Krasnykh E.L., Portnova S.V. Prediction of enthalpies of vaporization based on modified Randić indices. Esters. *J. Struct. Chem.* 2016;57(3):437–445. <https://doi.org/10.1134/S0022476616030033>
[Original Russian Text: Krasnykh E.L., Portnova S.V. Prediction of enthalpies of vaporization based on modified Randić indices. Esters. *Zhurnal Strukturnoi Khimii*. 2016;57(3):466–474 (in Russ.). <https://doi.org/10.15372/JSC20160303>]
20. Razzouk A., Mokbel I., García J., Fernandez J., Msakni N., Jose J. Vapor pressure measurements in the range 10^{–5} Pa to 1 Pa of four pentaerythritol esters. Density and vapor–liquid equilibria modeling of ester lubricants. *Fluid Phase Equilib.* 2007;260(2):248–261. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2007.07.029>

Об авторах

Иванова Юлия Федоровна, аспирант, кафедра «Технология органического и нефтехимического синтеза», ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244). E-mail: vaewa.yu@yandex.ru. Scopus Author ID 59668481900, SPIN-код РИНЦ 5226-6633, <https://orcid.org/0009-0004-3508-6032>

Емельянов Владимир Владимирович, к.х.н., доцент, кафедра «Технология органического и нефтехимического синтеза», ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244). E-mail: koraks@mail.ru. Scopus Author ID 57219254675, SPIN-код РИНЦ 5802-8200, <http://orcid.org/0000-0002-6228-5713>

Леванова Светлана Васильевна, д.х.н., профессор, заслуженный деятель науки РФ, профессор, кафедра «Технология органического и нефтехимического синтеза», ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244). E-mail: kinterm@mail.ru. Scopus Author ID 6701876379, ResearcherID D-6065-2014, SPIN-код РИНЦ 4521-0265, <http://orcid.org/0000-0003-2539-8986>

Тельнов Юрий Николаевич, магистрант, ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244). E-mail: yuriy-telnov@mail.ru. <https://orcid.org/0009-0004-0322-498X>

About the Authors

Yulia F. Ivanova, Postgraduate Student, Technology of Organic and Petrochemical Synthesis Department, Samara State Technical University (244, Molodogvardeyskaya ul., Samara, 443100, Russia). E-mail: vaewa.yu@yandex.ru. RSCI SPIN-code 5226-6633, <https://orcid.org/0009-0004-3508-6032>

Vladimir V. Emelyanov, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Technology of Organic and Petrochemical Synthesis Department, Samara State Technical University (244, Molodogvardeyskaya ul., Samara, 443100, Russia). E-mail: koraks@mail.ru. Scopus Author ID 57219254675, RSCI SPIN-code 5802-8200, <http://orcid.org/0000-0002-6228-5713>

Svetlana V. Levanova, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Honored Scientist of the Russian Federation, Professor, Technology of Organic and Petrochemical Synthesis Department, Samara State Technical University (244, Molodogvardeyskaya ul., Samara, 443100, Russia). E-mail: kinterm@mail.ru. Scopus Author ID 6701876379, ResearcherID D-6065-2014, RSCI SPIN-code 4521-0265, <http://orcid.org/0000-0003-2539-8986>

Yuri N. Telnov, Master Student, Samara State Technical University (244, Molodogvardeyskaya ul., Samara, 443100, Russia). E-mail: yuriy-telnov@mail.ru. <https://orcid.org/0009-0004-0322-498X>

Химия и технология органических веществ
Chemistry and technology of organic substances

УДК 547+546.786+623+544

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-3-215-222>

EDN ZKHQPM



RESEARCH ARTICLE

Evaluation of the catalytic effect of potassium tungstate in green decontamination for detoxification of 2-chloroethyl phenylsulfide (2-CEPS)

Vu Thanh Binh^{1,✉}, Nguyen Thanh Hoa¹, Do Ngoc Khue¹, Nguyen Khanh Hung³, Dao Duy Hung³

¹ New Technology Institute, Academy of Military Science and Technology; 17 Hoang Sam, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

² Thuyloi University, 175 Tay Son, Dong Da District, Hanoi, Vietnam

³ Chemical Corps, 26 Hoang Sam, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

✉ Corresponding author; e-mail: vuthanhbinh0979@gmail.com

Abstract

Objectives. 2-Chloroethyl phenylsulfide (2-CEPS) is a relevant simulant of chemical warfare sulfur mustard gas (yperit) as part of an environmentally-friendly decontamination processes. This study presents the initial results of research the catalytic ability of tungstate in the conversion process of 2-CEPS.

Methods. The decontamination system employed in this study comprised hydrogen peroxide (H₂O₂), potassium tungstate acting as a metal transition salt catalyst, a surfactant, and organic solvents. The research investigated the impact of K₂WO₄ concentration on the conversion efficiency and rate of the target compound. As well as additionally exploring the influence of the substrate-to-catalyst ratio on the reaction pathway, the study evaluated the stability of the detoxifying mixture.

Results. Increasing the concentration of K₂WO₄ is shown to lead to an increase in the efficiency and conversion rate of 2-CEPS. As well as demonstrating stability and durability, the catalyst did not cause unwanted H₂O₂ breakdown. After 18 h of mixing, the conversion retained efficiency above 95% within 15 min of the reaction. The degradation kinetics follow a pseudo-first-order model, indicating that the reaction rate is directly influenced by the K₂WO₄ concentration. In addition to enhancing the oxidative capacity of the solution, increased tungstate concentration promotes the formation of undesirable sulfone byproducts.

Conclusions. The study investigated the catalytic activity of tungstate within an eco-friendly solution formulated to degrade 2-CEPS. Our findings demonstrate a strong correlation between the concentration of potassium tungstate (K₂WO₄) and the rate of 2-CEPS degradation. A key advantage of tungstate is its exceptional stability and durability as a catalyst. Efficient decontamination is ensured thanks to its minimal interference with the stability of hydrogen peroxide (H₂O₂).

Keywords

2-CEPS, yperit, chemical warfare, green decontamination solution, tungstate, catalysis

Submitted: 18.10.2024

Revised: 21.01.2025

Accepted: 17.03.2025

For citation

Vu Th.B., Nguyen Th.H., Do N.K., Nguyen Kh.H., Dao D.H. Evaluation of the catalytic effect of potassium tungstate in green decontamination for detoxification of 2-chloroethyl phenylsulfide (2-CEPS). *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2025;20(3): 215–222. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-3-215-222>

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Оценка каталитического эффекта вольфрамата калия в экологически безопасной детоксикации 2-хлорэтилфенилсульфида (2-CEPS)

Vu Thanh Binh¹✉, Nguyen Thanh Hoa¹, Do Ngoc Khue¹, Nguyen Khanh Hung³, Dao Duy Hung³

¹ Институт Новой Технологии, Академия Военной Науки и Технологии, Ханой, Вьетнам

² Университет Туи Лой, Ханой, Вьетнам

³ Химический Корпус, Ханой, Вьетнам

✉ Автор для переписки, e-mail: vuthanhbinh0979@gmail.com

Аннотация

Цели. Представлены первые результаты изучения каталитической способности вольфрамата в процессе превращения 2-хлорэтилфенилсульфида (2-CEPS) — аналога иприта, сернистого иприта — в рамках экологически безопасных методов дезактивации.

Методы. Система дезактивации включала пероксид водорода (H_2O_2), вольфракат калия (катализатор на основе соли переходного металла), поверхностно-активное вещество и органические растворители. Исследовалось влияние концентрации K_2WO_4 на эффективность и скорость превращения целевого соединения. Дополнительно изучалось соотношение субстрата и катализатора, а также стабильность детоксицирующей смеси.

Результаты. Показано, что увеличение концентрации K_2WO_4 приводит к росту эффективности и скорости превращения 2-CEPS. Катализатор продемонстрировал стабильность и долговечность, не вызывая нежелательного разложения H_2O_2 . После 18 ч перемешивания степень конверсии сохранялась выше 95% в течение 15 мин реакции. Кинетика деградации соответствует модели псевдопервого порядка, что указывает на прямую зависимость скорости реакции от концентрации K_2WO_4 , однако повышение концентрации вольфрамата способствует образованию нежелательных сульфоновых побочных продуктов.

Выводы. Исследована каталитическая активность вольфрамата в экологически безопасном растворе, разработанном для деградации 2-CEPS. Установлена четкая зависимость между концентрацией K_2WO_4 и скоростью разложения 2-CEPS. Ключевое преимущество вольфрамата — его исключительная стабильность и долговечность в качестве катализатора, а также минимальное влияние на стабильность H_2O_2 , что обеспечивает эффективную дезактивацию.

Ключевые слова

2-хлорэтилфенилсульфид, иприт, химическое оружие, экологичный раствор для обеззараживания, вольфракат, катализ

Поступила: 18.10.2024

Доработана: 21.01.2025

Принята в печать: 17.03.2025

Для цитирования

Vu Th.B., Nguyen Th.H., Do N.K., Nguyen Kh.H., Dao D.H. Evaluation of the catalytic effect of potassium tungstate in green decontamination for detoxification of 2-chloroethyl phenylsulfide (2-CEPS). *Тонкие химические технологии*. 2025;20(3):215–222. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-3-215-222>

INTRODUCTION

Although chemical decontamination processes based on chlorine-containing substances such as hypochlorite and chloramine are effective and cost-efficient, there are still negative impacts on human health and the environment [1]. The potential use of such compounds is additionally limited due to their high corrosiveness, which can damage equipment, weapons, and storage facilities.

Green chemistry, also known as clean chemistry or sustainable chemistry, attracts significant attention from scientists, economists, and politicians. Green chemistry focuses on designing and producing environmentally

friendly products while minimizing the use and creation of hazardous substances [2]. The environmental friendliness of chemicals can be categorized into edible, contactable, and approved for use in agriculture and industry [3]. H_2O_2 is an ideal oxidizing agent, capable of oxidizing with an atomic efficiency of 47%, producing water as the only available theoretical product, and safe for storage, transportation, and use. H_2O_2 has high oxidizing properties, especially when combined with a suitable catalytic activator. Generally, there are four groups of commonly used catalytic activators: organic activators, metal ion activators, metal complexes (biomimetic), and metal salt activators. Metal salt activators are especially

interesting due to their diversity and strong catalytic abilities [4]. In 2003, Ryoji Noyori used tungstate as a catalyst for strengthening the oxidation reaction with H_2O_2 . Tungstate is physiologically harmless and does not cause the decomposition of H_2O_2 [5]. In 2010, George W. Wagner demonstrated the use of molybdate metal salt activator as a catalyst to create the peroxy anion (OOH) for accelerating the oxidizing ability of H_2O_2 [6]. Environmentally-friendly organic solvent components Triton X-100 (TX-100), solvent propylene carbonate (PC), and propylene glycol (PG), were used in respective volume ratios of 10%, 10%, and 20% [7].

In the present study, we used 30% H_2O_2 as an oxidizing agent to detoxify 2-CEPS along with potassium tungstate as the catalyst/activator and organic solvents containing TX-100, PC, and PG in respective volume ratios of 10%, 10%, and 20%. Several factors affecting efficiency, speed, and conversion direction were investigated. The catalyst/substrate ratio was shown to greatly influence the conversion process and product formation trends; the tungstate catalyst in the decontamination mixture demonstrated high stability, durability, and minimal unwanted decomposition of H_2O_2 .

MATERIALS AND METHODS

Chemical and equipment

Chemical

2-CEPS (98%) by *Sigma-Aldrich* (USA); H_2O_2 (30%), TX-100 (99%) by *Merck* (Germany); PC (99%), PG (99%), K_2WO_4 (99%), Na_2CO_3 (99%), Na_2SO_3 (99%) by *Macklin* (China); chloroform, methanol with suitable purity for high-performance liquid chromatography (HPLC) by *Fisher Scientific* (United Kingdom); distilled water.

Equipment

HPLC HP-1100 chromatograph (*Agilent Technologies*, USA), chromatographic column C8 (250 mm $\times$ 4.6 mm $\times$ 5 μ m), UV-VIS diode array (DAD) detector with scan range of 0–1100 nm; Agilent 5975 gas chromatography-mass spectrometer (GC–MS *Agilent Technologies*, USA), DB-5MS column (30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 mm); Pioneer™ precision balances *Ohaus*, USA) with 0.0001 g sensitivity; MS2 minishaker (USA).

Methods

2-CEPS degradation and analytical methods

The 2-CEPS concentration during the reaction was determined according to the HPLC method. Elution was isocratic with a flow rate of 1.0 mL/min using a mixture of methanol and diluted water (70/30, v/v). At an injection

volume of 10 μ L, the detection wavelength was 252 nm, and the retention time was 7.188 min.

The intermediates produced during the degradation of 2-CEPS were analyzed using GC–MS chromatography. Helium with a purity above 99.999% was applied as the carrier gas at a constant flow rate of 1.0 mL/min and pressure of 60 psi. The injection was implemented in splitless mode over 1.0 min, and the injection volume was 1.0 μ L. The shunt flow was set at 50.0 mL/min. The carrier gas saving time and flow rate were 2.0 min and 20.0 mL/min, respectively. The inlet temperature was held at 280°C. The optimized initial temperature of the oven was set at 40°C for 1 min, then increased at a rate of 10°C per minute to 280°C for 5 min. The substances were identified by comparing the mass spectra of the analytes with the NIST mass spectral library (*National Institute of Standards and Technology*, USA) and using fragment-matching methods [7].

Experimental setup

The reactions were carried out in 10-mL capped test tubes at room temperature (25°C). After taking organic solvents of 100 μ L of TX-100, 100 μ L of PC, and 200 μ L of PG [3, 5], decontamination solutions were added to the test tube to make up a total volume of 1 mL. Then 20- μ L 2-CEPS was added to the test tube (at a volume ratio between decontamination and reactant of 50 : 1) and the tube was agitated. At 1, 5, 10, 15, and 30-min time points, 59 μ L of the sample was added to a test tube containing 1 mL of a reaction quenching mixture containing 0.2 M Na_2SO_3 and 0.2 M Na_2CO_3 and agitated. Chloroform of 2 mL was then added to the mixture and agitated for 2 min [8]. The extracted solution was filtered through a 0.22 μ m filter and analyzed using HPLC to record the concentration of 2-CEPS. Intermediates were analyzed by GC–MS. After repeating each experiment 3 times, the average value was taken.

The removal efficiency (η , %) was calculated using the following formula:

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%,$$

where C_0 and C_t (ppm) are the concentrations of 2-CEPS in before and after treatment, respectively.

RESULTS AND DISCUSSION

Analyzing the effect of K_2WO_4 concentration on reaction time and conversion efficiency

Since decontaminants used in military contexts require rapid toxicity conversion, the reaction rate and conversion efficiency are the most important factors. To analyze the effect of K_2WO_4 concentration on the

degradation process of 2-CEPS, the concentration of H_2O_2 was fixed at 4.32 M, while K_2WO_4 concentrations were varied between 0 M, 0.0005 M, 0.00075 M, 0.001 M, and 0.0025 M. The results are shown in Figs. 1 and 2 and Table 1.

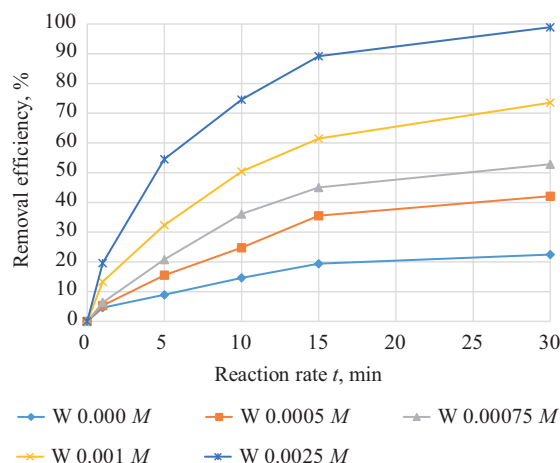


Fig. 1. Effect of K_2WO_4 concentration on removal efficiency of 2-CEPS

As shown in Fig. 1, at a fixed concentration of H_2O_2 , the removal rate of 2-CEPS depends on the concentration of K_2WO_4 . In the case without K_2WO_4 , the conversion reaction of 2-CEPS proceeds slowly, recording an efficiency of 22.47% after 30 min. In the cases with K_2WO_4 , the conversion rate increases significantly, reaching a maximum of 98.92% after 30 min at a concentration of 0.0025 M.

According to the analyzed K_2WO_4 concentration condition (Fig. 2), $\ln(C_t/C_0)$ decreases linearly over time (t), implying that the conversion reaction of 2-CEPS

Table 1. Relationship between K_2WO_4 concentration (C_{WO_4}) and the rate constant of removing 2-CEPS reaction (K)

C_{WO_4}	K	K/C_{WO_4}
0.00050	0.0281	56.2
0.00075	0.0400	53.3
0.00100	0.0620	62.0
0.00250	0.1429	57.2

is based on the pseudo-first-order kinetic reaction. At the same time, Table 1 shows that the ratio K/C_{WO_4} is relatively constant, around 53.3 to 62.0, implying that the reaction rate constant is first-order with respect to the concentration of K_2WO_4 . This can be explained in terms of the case with K_2WO_4 , where the oxidation sulfide compound process by H_2O_2 based on the metal W has two stages:

Stage 1. During the aqueous phase, the catalyst precursor K_2WO_4 is rapidly oxidized by H_2O_2 , forming a bis-peroxo wolfram complex [5, 9].



In this stage, the molar ratio of K_2WO_4/H_2O_2 was analyzed from 1/8640 to 1/1728. Therefore, the rate of forming complex depends on the concentration of K_2WO_4 , and it can be assumed that the total K_2WO_4 has been converted to the peroxo complex.

Stage 2. The peroxo complex approaches and oxidizes the sulfide. When adding 2-CEPS, because of the volume is equal to 1/50 of the decontaminant, it quickly dissolves into the solution, supporting the peroxo to contact and react easily.

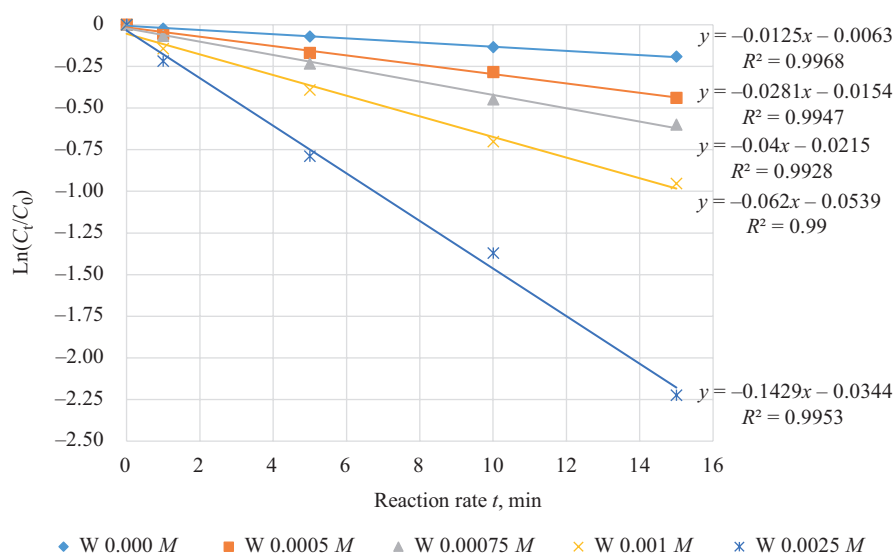


Fig. 2. Kinetic chart of $\ln(C_t/C_0)$ vs t

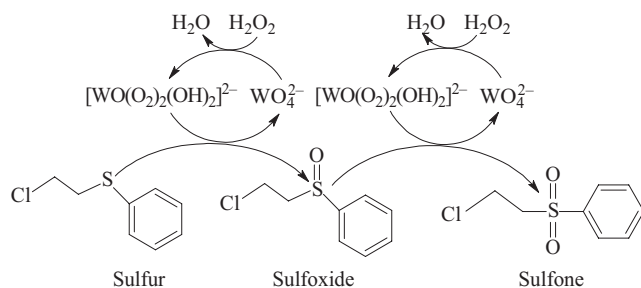


Fig. 3. 2-CEPS conversion process

In Stage 2, the molar ratio of peroxy/2-CEPS is from 1/267 to 1/54. Initially, the reaction rate records almost unchanged at this ratio due to its dependence on the peroxy concentration. However, when the concentration of 2-CEPS starts to decrease, the reaction rate becomes dependent on both the concentrations of peroxy and also 2-CEPS.

In addition to the effect of kinetic factors, some dynamic factors may also affect the conversion process, such as the velocity of movement of molecules in the solution, spatial effects, and the reaction ability between the peroxy complex and 2-CEPS in the solution.

Thus, the detoxification of 2-CEPS in solution highly depends on the concentration of K_2WO_4 . At low enough concentrations, the reaction equation follows pseudo-first-order kinetics, and the rate constant is first-order depending on the concentration of K_2WO_4 .

Analyzing the effect of the catalyst/substrate ratio on the detoxification process trend

The aim of the oxidation decontamination yperite process is to convert it into compounds with lower toxicity, especially sulfoxide, which has lower toxicity and does not cause blistering. At the same time, this process must avoid producing sulfone, a reaction intermediate that has high toxicity and can be formed over the oxidation process [10]. To determine the effect of the catalyst/substrate ratio leads to the trend of producing conversion product 2-CEPS, we performed the experiments as described in the Methods section with $[H_2O_2] = 4.32\text{ M}$ and $[K_2WO_4]$ concentrations of 0.0025 M , 0.01 M , and 0.09 M . The conversion products 2-CEPS were identified using the GC–MS spectral library after 15 min. The results from the GC–MS identified 6 product peaks at retention times of 14.491, 15.591, 16.956, 18.321, 18.539, and 18.736 min. Based on the mass spectra identified in Fig. 4, the substances have ion fragments with corresponding unique m/z , peak 1: ethenylsulfinyl benzene (77, 104, 125, 152); peak 2: ethenylsulfonyl benzene (77, 104, 125, 168); peak 3: methyl phenyl sulfone (65, 77, 78, 141, 156); peak 4: methylsulfinyl benzene (77, 109, 125, 172); peak 5: 2-chloroethyl sulfonyl benzene (63, 77, 125, 141, 204); peak 6: 2-phenylsulfonyl ethanol (77, 109, 125, 141), where peaks 1 and 4 are the sulfoxide family, while peaks 2, 3, 5, and 6 are the sulfone family.

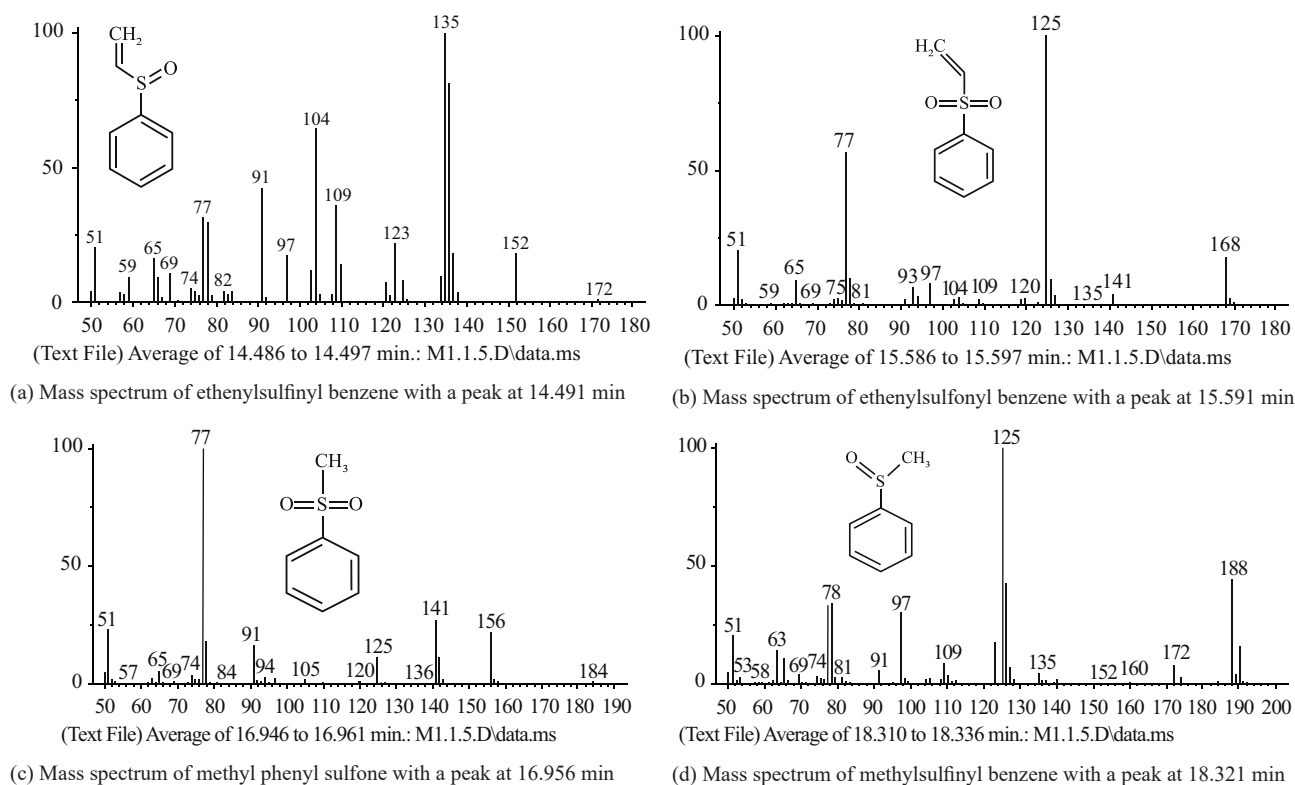


Fig. 3. 2-CEPS conversion process

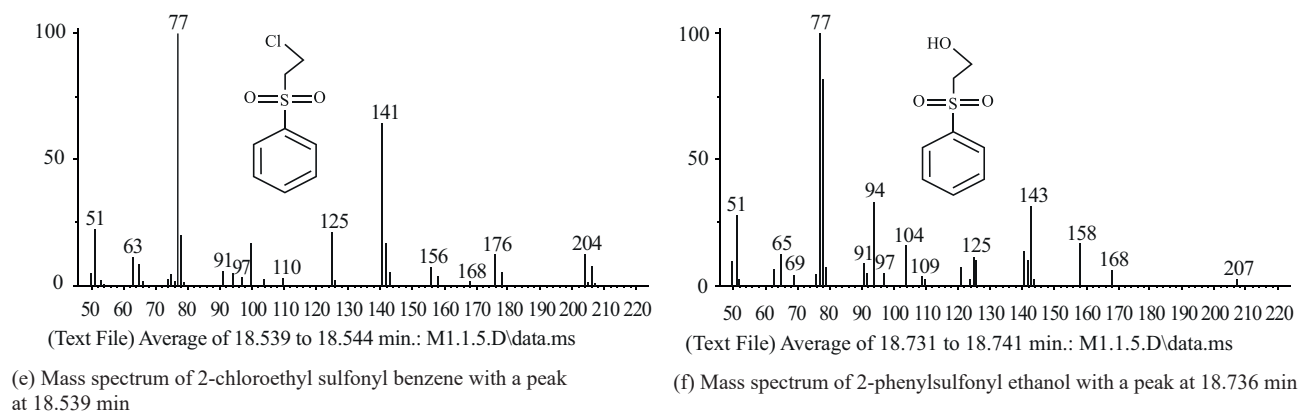


Fig. 3. (Continued). 2-CEPS conversion process

As well as showing the retention time, the GC-MS in Fig. 5 visually illustrates the effect of the catalyst/substrate ratio on the formation of products. Specific data on peak height and the relative percentage of sulfoxide and sulfone family products are presented in Table 2.

According to the results given in Fig. 5 and Table 2 when the concentration of K_2WO_4 increases, the sulfoxide family products decrease from 77.59% to 6.35%, while the sulfone product family increases from 22.41% to 93.65%. This can be explained in terms of the formed bisperoxotungstate compound (A)

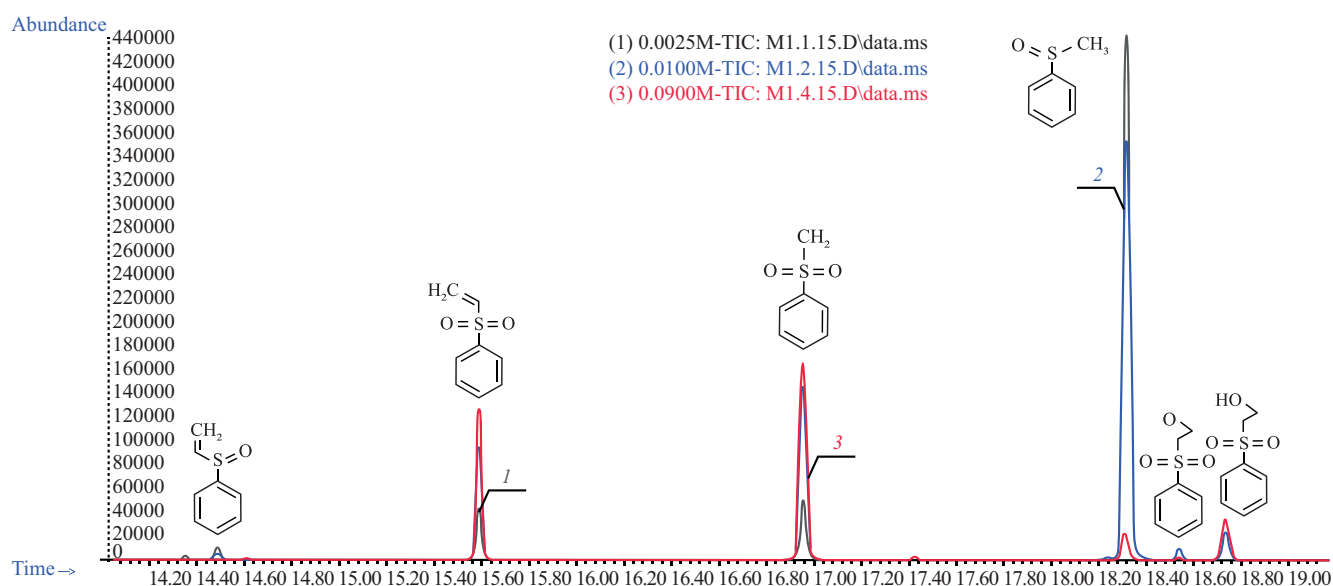


Fig. 5. GC-MS of mixture products after 15 min converting 2-CEPS

Table 2. Peak height and relative percentage of sulfoxide and sulfone products

K_2WO_4 concentration (C_M)	Peak height, h						% Sulfoxide	% Sulfone
	$h_{Peak 1}$	$h_{Peak 2}$	$h_{Peak 3}$	$h_{Peak 4}$	$h_{Peak 5}$	$h_{Peak 6}$		
0.0025	10^4	$45 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^4$	$44 \cdot 10^4$	10^4	$25 \cdot 10^3$	77.59	22.41
0.0100	$6 \cdot 10^3$	$95 \cdot 10^3$	$15 \cdot 10^4$	$36 \cdot 10^4$	10^4	$25 \cdot 10^3$	56.66	43.34
0.0900	0	$13 \cdot 10^4$	$168 \cdot 10^3$	$23 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^3$	$38 \cdot 10^3$	6.35	93.65

being in equilibrium with states B and C (Fig. 6). When the concentration of K_2WO_4 increases, so does the amount of peroxo complex A; this causes the equilibrium in the forward direction to tend to form more B and C complexes. Among them, the peroxo complex and complex C have higher oxidation activity, leading to the excessive oxidation of sulfides to sulfones.

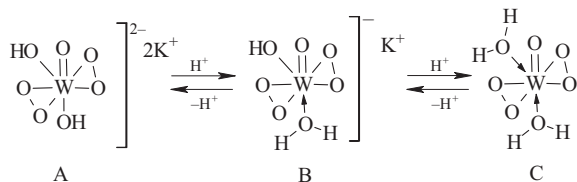


Fig. 6. Equilibrium in reaction between peroxo complexes A, B, and C

Bis(2-chloroethyl) sulfide has the potential to damage skin tissue because it has a sulfur atom (S) with a high electron density that can promote the chloroethyl group to form a primary intramolecular ring, releasing chloride and forming a positively charged ethylsulfonium ring. This intermediate product reacts rapidly with nucleophilic groups of DNA, such as the 2-deoxyguanosine base, to cause skin burns. Similar substances with a chloroethyl group, such as CEPS, 2-Chloroethyl ethyl sulfide, etc., also cause blistering, but to a much lesser extent [11, 12]. Although strong oxidizing decontaminants like the oxidation system based on the K_2WO_4 catalyst will oxidize the sulfide to sulfoxide, which no longer has the ability to cause skin burns, further oxidation to highly toxic sulfone must be avoided. However, sulfone only causes skin burns upon injection. Thus, increasing the catalyst ratio increases the oxidation capability of the decontamination, but also leads to the trend of producing unwanted sulfone products [13–15].

Analyzing the durability of catalyst in green decontamination

Since decontaminant mixtures used with military-grade toxic agents typically need to be prepared hours before use, stability after mixing can be an even more important factor than the speed and effectiveness of the conversion.

We set out to research the stability of the decontamination system using $[H_2O_2] = 3.09\text{ M}$ and $[K_2WO_4] = 0.005\text{ M}$, as well as to compare with the decontaminant based on the Molybdate catalyst system, using $[H_2O_2] = 4.32\text{ M}$ and $[K_2MoO_4] = 0.02\text{ M}$, which was published by Wagner [3, 4, 6] and by the present authors in a previous study [7].

According to Fig. 7, the oxidation system based on the K_2MoO_4 catalyst shows very high efficiency when immediately used after mixing, recording over

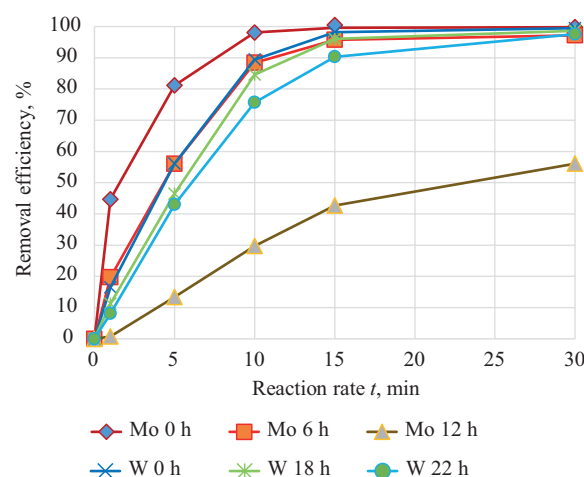


Fig. 7. Effect of mixing time on 2-CEPS conversion efficiency

99% conversion efficiency when used after 15 min. Six hours after mixing, the conversion efficiency at 15 min of reaction remains around 95%; however, after 12 h of mixing, it drops to about 42%. In contrast, the oxidation system based on the K_2WO_4 catalyst shows excellent stability: 18 h after mixing at 15 min of reaction, the recorded conversion efficiency was still over 95%. After 22 h of mixing, the conversion efficiency significantly decreases: in this case, the reaction rate is slower than the oxidation system based on the K_2MoO_4 catalyst because K_2WO_4 is chemically stable and unconvertible in the decontamination environment. The tungstate complex is especially suitable for use as a pre-catalyst because it does not cause the inefficient decomposition of H_2O_2 [16].

CONCLUSIONS

The catalytic ability of tungstate in the green chemical decontamination solution for converting 2-CEPS has been investigated. The results of the study show that the conversion process of 2-CEPS in the solution is highly dependent on the concentration of K_2WO_4 . The degradation is based on a pseudo-first-order kinetic law; the reaction rate constant is first-order depending on the concentration of K_2WO_4 . Increasing the concentration of the tungstate catalyst implies raising the oxidative capacity of the decontaminant, but also leads to a trend of producing unwanted sulfone products. Additionally, tungstate is an effective, highly durable catalyst, which even more importantly does not cause inefficient decomposition of H_2O_2 .

Authors' contributions

Vu Thanh Binh—conducting research, collecting and processing material, and writing the text of the article.

Nguyen Thanh Hoa—conceptualization of the research paper, critical revision with the introduction of valuable intellectual content.

Do Ngoc Khue—idea of a new method, concept of the study, and planning consultations.

Nguyen Khanh Hung—experimental studies and participation in writing of the text of the article.

Dao Duy Hung—experimental studies and participation in writing of the text of the article.

All authors have read and approved the final version of the manuscript.
The authors declare no conflicts of interest.

REFERENCES

1. Altmann H.J., Richardt A. Decontamination of Chemical Warfare Agents. In: Richardt A., Blum M.M. (Eds.). *Decontamination of Warfare Agents: Tnzymatic Methods for Removal of B/C Weapons*. 2008. P. 83–115. <https://doi.org/10.1002/9783527621620.ch7>
2. Shea D.A. *Chemical Weapons: A Summary Report of Characteristics and Effects*. Washington, D.C: Library of Congress. Congressional Research Service; 2013. 15 p. Report. Congressional Research Service. R42862.
3. Wagner G., Procell L., Sorrick D., Hess Z., Gehring D., Henderson V., et al. *Development of New Decon Green (registered trademark): A How-To Guide for the Rapid Decontamination of CARC Paint*. 2008. 51 p.
4. Wagner G., Procell L., Yang Y.C., Bunton C. Molybdate/Peroxide Oxidation of Mustard in Microemulsions. *Langmuir*. 2001;17(16):4809–4811. <https://doi.org/10.1021/la010334h>
5. Noyori R., Aoki M., Sato K. Green oxidation with aqueous hydrogen peroxide. *Chem. Commun*. 2003;(16):1977–1986. <https://doi.org/10.1039/B303160H>
6. Wagner G. Hydrogen peroxide-based decontamination of chemical warfare agents. *Main Gr. Chem*. 2010;9(3):257–263. <https://doi.org/10.3233/MGC-2010-0028>
7. Vu Th.B., Do N.K., Ha H.N., Dao D.H., Hoang K.H., Nguyen Th.H. Research on formulating ingredients and evaluating the decomposition ability of 2-chloroethyl phenylsulfide by green decontamination based on molybdate. *J. Mil. Sci. Technol*. 2023;90(90 SE-ResearchArticles):94–101. <https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.90.2023.94-101>
8. Zhao S., Zhu Y., Xi H., Han M., Li D., Li Y., et al. Detoxification of mustard gas, nerve agents and simulants by peroxomolybdate in aqueous H₂O₂ solution: Reactive oxygen species and mechanisms. *J. Environ. Chem. Eng*. 2020;8(5):104221. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104221>
9. Aneesh K., Vusa C.S.R., Berchmans S. Enhanced peroxidase-like activity of CuWO₄ nanoparticles for the detection of NADH and hydrogen peroxide. *Sensors Actuators B: Chem*. 2017;253:723–730. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.06.175>
10. Haipeng L., Jinxing Y., Yongjing L., Lihong Q., Guomin Z. Decontamination of HD by the Catalytic System of Hydrogen Peroxide Solution. *Hans J. Chem. Eng. Technol*. 2020;10(4): 314–321. <http://doi.org/10.12677/HJCET.2020.104040>
11. Cheng X., Liu C., Yang Y., Liang L., Chen B., Yu H., Xia J., Liu S., Li Y. Advances in sulfur mustard-induced DNA adducts: Characterization and detection. *Toxicol. Lett*. 2021;344:46–57. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2021.03.004>
12. Shakarjian M.P., Heck D.E., Gray J.P., Sinko P.J., Gordon M.K., Casillas R.P., Heindel N.D., Gerecke D.R., Laskin D.L., Laskin J.D. Mechanisms mediating the vesicant actions of sulfur mustard after cutaneous exposure. *Toxicol. Sci*. 2010;114(1):5–19. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfp253>
13. Oheix E., Gravel E., Doris E. Catalytic processes for the neutralization of sulfur mustard. *Chemistry–A Eur J*. 2021;27(1):54–68. <https://doi.org/10.1002/chem.202003665>
14. Popiel S., Nawala J., Dziedzic D., Gordon D., Dawidziuk B. Study on the kinetics and transformation products of sulfur mustard sulfoxide and sulfur mustard sulfone in various reaction media. *Int. J. Chem. Kinetics*. 2018;50(2):75–89. <https://doi.org/10.1002/kin.21141>
15. Ye X. Peroxytungstate Anions in Asymmetric Ion Pair Catalyzed Oxidations: Doctoral Thesis. Singapore: Nanyang Technological University; 2019. 198 p. <https://doi.org/10.32657/10220/48123>
16. Hida T., Nogusa H. Practical and versatile oxidation of alcohol using novel Na₂WO₄–H₂O₂ system under neutral conditions. *Tetrahedron*. 2009;65(1):270–274. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2008.10.056>

About the Authors

Vu Thanh Binh, Postgraduate Student, Institute of New Technology, Academy of Military Science and Technology (17, Hoang Sam str., Cau Giay district, Hanoi, Vietnam). E-mail: vuthanhbinh0979@gmail.com. <https://orcid.org/0009-0007-5278-0538>

Nguyen Thanh Hoa, Dr. Sci. (Environm. Eng.), Faculty of Chemistry and Environment, Thuyloi University (175, Tay Son str., Dong Da district, Hanoi, Vietnam). E-mail: nthoa@tlu.edu.vn. Scopus Author ID 57204931100, <https://orcid.org/0000-0001-8322-5202>

Do Ngoc Khue, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Institute of New Technology, Academy of Military Science and Technology (17, Hoang Sam str., Cau Giay district, Hanoi, Vietnam). E-mail: dnkhue@gmail.com

Nguyen Khanh Hung, Dr. Sci. (Chem. Eng.), Institute of Military Chemistry and Environment, Chemical Corps (Km8+500, Thang Long boulevard, An Khanh district, Hanoi, Vietnam). E-mail: khanhhungctet@gmail.com

Dao Duy Hung, Dr. Sci. (Chem. Eng.), Institute of Military Chemistry and Environment, Chemical Corps (Km8+500, Thang Long boulevard, An Khanh district, Hanoi, Vietnam). E-mail: daoduyhung179@gmail.com

The text was submitted by the authors in English and edited for English language and spelling by Thomas A. Beavitt

УДК 544.726+54.058

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-3-223-236>

EDN HJIVQS



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Применение ионообменных смол для очистки ферментационного бульона *Rhizopus oryzae*, содержащего L-молочную кислоту

Е.В. Пикурова^{1,✉}, А.Н. Бояндин¹, Д.Р. Серебряков¹, Н.Л. Ертилецкая¹,
О.В. Анищенко², А.А. Суханова¹

¹ Сибирский государственный университет науки и технологий им. М.Ф. Решетнева, Красноярск, 660013 Россия

² Институт биофизики Сибирского отделения Российской академии наук, Федеральный исследовательский центр “Красноярский научный центр СО РАН”, Красноярск, 660036 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: vitaelen@gmail.com

Аннотация

Цели. Подбор условий очистки модельного ферментационного бульона для культивирования микромицета *Rhizopus oryzae*, содержащего молочную кислоту, от примесей неорганических солей с использованием ионообменных смол в динамических условиях.

Методы. Отбираемые на анализ растворы исследовали титриметрическим методом (осадительное титрование) для определения концентрации хлоридов и качественной реакцией с реактивом Несслера для определения наличия иона аммония. Концентрацию молочной кислоты определяли спектрофотометрически с применением хлорида железа(III). Содержание общего азота определяли методом высокотемпературного каталитического сжигания на анализаторе Formacs HT TOC/TN Analyzer (Нидерланды). Определение содержания микро- и макроэлементов в исследуемых пробах проводили с помощью эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo (Великобритания).

Результаты. Определили, что очистку модельного бульона в данных условиях необходимо проводить последовательным фильтрованием через катионит КУ-2-8 в Н-форме, а затем через смесь слабоосновного А847 и сильноосновного АВ-17-8 анионитов в ОН-форме, взятых в соотношении один к одному. Установили, что проскок примесных ионов в раствор наступает после прохождения 30-кратного и 10-кратного объемов модельного бульона по отношению к объему катионообменной и анионообменных смол соответственно. Определили динамическую обменную емкость до проскока, которая для анионообменной колонки составила 0.35 ммоль-экв/см³, а для катионообменной колонки — 1.61 ммоль-экв/см³. В качестве режимов регенерации колонок определены следующие параметры: 3-кратный избыток 2 М H₂SO₄, 10-кратный избыток дистиллированной H₂O для катионообменной и 3-кратный избыток 2 М NaOH, 20-кратный избыток H₂O для анионообменной колонок.

Выводы. Проведенные исследования показали, что очистка модельного ферментационного бульона *Rhizopus oryzae* может быть успешно реализована с применением ионообменных смол. Установлено, что этот раствор, проходя последовательно через катионообменные и анионообменные колонки, очищается от примесей минеральных солей, при этом концентрация молочной кислоты не снижается.

Ключевые слова

молочная кислота, очистка, катионит, анионит, сорбция

Поступила: 19.11.2024
Доработана: 24.02.2025
Принята в печать: 10.06.2025

Для цитирования

Пикурова Е.В., Бояндин А.Н., Серебряков Д.Р., Ертилецкая Н.Л., Анищенко О.В., Суханова А.А. Применение ионообменных смол для очистки ферментационного бульона *Rhizopus oryzae*, содержащего L-молочную кислоту. *Тонкие химические технологии*. 2025;20(3):223–236. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-3-223-236>

RESEARCH ARTICLE

Use of ion-exchange resins for purification of L-lactic acid-containing *Rhizopus oryzae* fermentation broth

Elena V. Pikurova^{1,✉}, Anatoly N. Boyandin^{1,2}, Dmitry R. Serebryakov¹, Natalya L. Ertiletskaya¹, Olesya V. Anishchenko², Anna A. Sukhanova¹

¹ Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsk, 660037 Russia

² Institute of Biophysics, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Federal Research Center “Krasnoyarsk Science Center SB RAS,” Krasnoyarsk, 660036 Russia

✉ Corresponding author; e-mail: vitaelen@gmail.com

Abstract

Objectives. The work set out to describe conditions for the purification of a model fermentation broth for cultivating the lactic acid-containing micromycete *Rhizopus oryzae* from impurities of inorganic salts using ion-exchange resins under dynamic conditions.

Methods. The solutions collected for analysis were examined using precipitation titration to determine the concentration of chlorides along with a qualitative reaction with Nessler’s reagent to ascertain the presence of ammonium ions. The concentration of lactic acid was evaluated spectrophotometrically using iron(III) chloride. The total nitrogen content was determined by high-temperature catalytic combustion on a Formacs HT TOC/TN Analyzer (Netherlands). The content of trace elements and macroelements in the samples was determined using an iCAP 6300 Duo inductively coupled plasma emission spectrometer (United Kingdom).

Results. Purification of the model broth under the described conditions was carried out by successive filtration through the cation exchanger KU-2-8 in the H-form and subsequently through a mixture of weakly basic A847 and strongly basic AV-17-8 anion exchangers in the OH-form taken in a one-to-one ratio. The breakthrough of impurity ions into the solution was shown to occur after passing 30-fold and 10-fold volumes of the model broth relative to the volume of the cation-exchange and anion-exchange resins, respectively. The dynamic exchange capacity prior to breakthrough was determined as follows: 0.35 mmol-eq/cm³ for the anion-exchange column and 1.61 mmol-eq/cm³ for the cation-exchange column. The following parameters were defined as column regeneration modes: 3-fold excess of 2 M H₂SO₄, 10-fold excess of distilled H₂O for cation exchange; for anion exchange, 3-fold excess of 2 M NaOH and 20-fold excess of H₂O.

Conclusions. The conducted studies showed that purification of the model fermentation broth of *Rhizopus oryzae* can be successfully implemented using ion-exchange resins. The model fermentation broth passing successively through cation-exchange and anion-exchange columns was shown to be purified from impurities of mineral salts while maintaining the concentration of lactic acid.

Keywords

lactic acid, purification, cation-exchange resin, anion-exchange resin, sorption, model solution

Submitted: 19.11.2024

Revised: 24.02.2025

Accepted: 10.06.2025

For citation

Pikurova E.V., Boyandin A.N., Serebryakov D.R., Ertiletskaya N.L., Anishchenko O.V., Sukhanova A.A. Use of ion-exchange resins for purification of L-lactic acid-containing *Rhizopus oryzae* fermentation broth. *Tonk. Khim. Tekhnol.* = *Fine Chem. Technol.* 2025;20(3): 223–236. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-3-223-236>

ВВЕДЕНИЕ

Молочная кислота (МК) является одним из важнейших химических веществ, используемых в различных отраслях промышленности и косметологии. Спрос на МК на мировом рынке в последние годы значительно увеличился: среднегодовой темп роста с 2019 по 2024 гг. составил 18.7% [1]. L(+)-МК по классификации США относится к GRAS-соединениям (Generally Recognized As Safe), безопасным для использования в пищевых целях [2–3].

Интерес к МК повысился за счет спроса на полилактид, мономером которого она является. Полилактид или полимолочная кислота применяется в качестве биоразрушаемого пластика, в пищевой промышленности, косметике и медицине [1–7].

Ферментация считается предпочтительным методом производства МК по сравнению с химическим синтезом из-за возможности получать конкретные изомеры МК. Однако извлечение и отделение МК из микробной ферментационной среды являются относительно сложными и дорогостоящими процессами. Поскольку только L-изомер МК является биологически активной формой, которая быстро и целиком утилизируется организмом человека или животного, основные усилия в биосинтезе МК направлены на использование штаммов, образующих L-изомер.

Способностью синтезировать МК обладают различные представители бактерий и грибов. Из микроскопических грибов особое внимание уделяется мукоровым грибам рода *Rhizopus*. Так, виды *R. oryzae* и *R. arrhizus* способны расти на дешевых и простых средах с гексозами и пентозами или глицерином в качестве источника углерода и наиболее устойчивы к низкому pH [8, 9].

Затраты на выделение МК из ферментационного бульона (ФБ) и очистку могут достигать 50% от общих затрат на процесс. До настоящего времени наиболее распространенным методом производства является нейтрализация образующейся в биотехнологическом процессе кислоты соединениями кальция и последующее осаждение кальция в виде сульфата, при котором образуется большое количество гипса, а получаемая МК имеет низкую чистоту. Различные подходы к выделению и очистке МК, направленные на преодоление этих недостатков, включают, в частности, экстракцию растворителем, мембранное разделение, ионообменную хроматографию и реактивную дистилляцию [8, 10]. Данные технологии разделения имеют как преимущества, так и недостатки, эффективно разделить и очистить МК с помощью одного метода сложно. Процесс интеграции нескольких технологий часто может дать лучшие результаты.

В реальных условиях очистка ФБ может протекать в несколько стадий, в частности, при использовании мембранных технологий [9, 10]. Мембранная фильтрация является важным этапом выделения МК и часто используется в сочетании с другими методами для получения МК высокой чистоты. На первом этапе происходит удаление взвешенных частиц (прежде всего, биомассы) с помощью ультрафильтрации. Вторым этапом может служить нанофильтрация, позволяющая отделить МК от углеводов (молекулы которых обладают более высокой молекулярной массой, а также связаны с дополнительной гидратной оболочкой) и значительной части солей, содержащихся в ФБ. Поскольку мембранная фильтрация не удаляет все примесные ионы, требуется дальнейшая очистка раствора МК с применением ионообменной технологии.

Ионообменная технология в последние десятилетия приобрела роль важнейшего технологического процесса в различных отраслях промышленности, чему в немалой степени способствует многообразие наименований и свойств существующих синтетических ионообменных материалов. Так, в настоящее время в России, как и подавляющем большинстве других стран, метод умягчения и очистки воды на ионообменных фильтрах является основным и используется в 75% случаев [11, 12]. Ионообменные процессы занимают важное место в технологиях практически всех редких, рассеянных и радиоактивных элементов, особенно в атомной промышленности. С помощью ионообменных смол решаются задачи разделения многокомпонентных смесей кислот и их солей, извлечения и удаления различных металлов в металлургической и химической промышленности, также применяются для очистки целевых компонентов в пищевой, фармацевтической, медицинской промышленности [1, 3, 11–18]. Эффективность процесса разделения и сорбции при ионном обмене зависит от типа ионита, его заряда и размеров, структурных характеристик, размеров ионов в гидратированном и дегидратированном состоянии, температуры среды.

Существует два основных подхода по восстановлению и очистке МК методом адсорбции с использованием ионообменных смол. Так, в работах различных групп исследователей показана возможность адсорбции МК из ФБ ионообменной смолой [19–21]. Эта стратегия подразумевает нейтрализацию (контроль pH) ФБ в результате обмена лактат-иона на противоион анионита. Последующее элюирование связанного со смолой лактата с использованием, например, 1 М раствора соляной кислоты, приводит к полному извлечению МК [22].

Во втором случае подбирается такой тип ионообменной системы, который не сорбирует лактат-ион

или поглощает его в количестве не более 10%, но удаляет примесные ионы после прохождения ФБ через катионит, а затем через анионит. Так, например, в работе [23] предложен процесс очистки МК, состоящий из двух этапов: сначала использовали сильноокислотную катионообменную смолу для перевода лактата натрия, полученного после ферментации, в МК и для удаления катионов, присутствующих в питательной среде, после чего МК отделяли от других анионов из бульона с помощью слабоосновного анионита. Однако одного объема катионита хватало только на трехкратный объем бульона, затем требовалась регенерация.

Поскольку извлечение и отделение МК из микробной ферментационной среды являются трудоемкими процессами, то остро стоит проблема упрощения технологии и улучшения качества очистки целевого продукта. Нашей группой исследователей ведутся работы по подбору высокоэффективного штамма-продуцента энантимерно чистой L-МК и оптимальных режимов культивирования для мембранной технологии очистки МК (т.е. без нейтрализации щелочным агентом, что существенно упрощает ее выделение и очистку). На втором этапе будет происходить последующая доочистка МК от примесей неорганических ионов с помощью ионного обмена.

В данной работе исследован ионообменный процесс очистки МК на модельной системе с применением органических смол, позволяющий удалять примесные анионы и катионы из ФБ, при этом МК с концентрацией 8–10% остается в растворе. В предлагаемом процессе не добавляют никаких химических реагентов, а МК получают в виде водного раствора высокой чистоты. Затем ее можно концентрировать для получения МК коммерческого качества (50–90%).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы следующие реактивы: соли металлов (х.ч. и ч.д.а., Химреактивснаб, Россия) $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$, $NaCl$, NH_4NO_3 , $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $NaOH$, H_2SO_4 , $BaCl_2$, $AgNO_3$, фенолфталеин, реактив Несслера. В экспериментах использовали следующие виды смол: Purolite A847,

AB-17-8, КУ-2-8. Слабоосновный гелевый анионит Purolite A847 (Purolite, Румыния) изготавливается в гидроксидной форме с полиакриловой матрицей, содержащий функциональную группу третичного аммония (тип II). Эта смола является аналогом АН-31, Гранион АWA-G1 и др. Сильноосновный гелевый анионит АВ-17-8 (ГОСТ 20301-74¹, ООО «Токем», Россия) сматрицей на основе сополимера стирола и дивинилбензола выпускается в хлоридной форме и содержит функциональную группу четвертичного аммония (тип I). Эта смола является аналогом Purolite A400/A300, Lewatit M-500, Amberlite IRA 402/420, Dowex SBR-P/Maraton A и др. Гелевый сильноокислотный катионит КУ-2-8 (ТУ 6-07-493-95, ООО «Токем»), выпущенный в натриевой форме, представляет собой сульфированный сополимер стирола с дивинилбензолом с SO_3H -активной группой. Эта смола является аналогом Purolite C100, Lewatit S-100, Amberlite IR-120, Amberjet 1200, Dowex HCR-S/S, Dowex Marathon C. Размер гранул всех смол 0.4–0.6 мм. Данные смолы являются коммерчески доступными и широко применяются в различных процессах разделения и очистки в России.

Выбор ионитов гелевого типа обусловлен тем, что в случае применения пористых анионообменных смол значительная доля МК будет задерживаться в их порах, средний размер которых составляет 600–1500 мкм.

Подготовку ионитов к работе осуществляли согласно ГОСТ 10896-78². Статическая обменная емкость анионитов в OH-форме составила 0.9 ммоль-экв/см³ для АВ-17-8 и 1.1 ммоль-экв/см³ для А847. Статическая обменная емкость КУ-2-8 в H-форме составила 2.1 ммоль-экв/см³.

Состав модельной среды (в г/дм³): $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ — 1.78; $NaCl$ — 0.41; NH_4NO_3 — 2.56; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ — 0.074; $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ — 0.0086; МК — 81.25.

Для приготовления 1000 см³ среды 100 см³ 80%-ной МК (реализатор — ООО «Паримпейд», Россия; производитель — Китай) разводили дистиллированной водой в мерной колбе объемом 1 дм³, не доводя до метки, после чего вносили предварительно взвешенные соли и после их растворения доводили дистиллированной водой до метки. Значение pH модельного ФБ составило 1.9.

¹ ГОСТ 20301-74. Государственный стандарт Союза ССР. Смолы ионообменные. Аниониты. Технические условия. М.: Издательство стандартов; 1992 г. <https://meganorm.ru/Data2/1/4294833/4294833041.pdf>. Дата обращения 06.06.2025 г. [GOST 20301-74. State Standard of the USSR. Ion-exchange resins. Anionites. Specifications. Moscow: Izdatelstvo standartov; 1992. <https://meganorm.ru/Data2/1/4294833/4294833041.pdf>. Accessed June 06, 2025.]

² ГОСТ 10896-78. Межгосударственный стандарт. Иониты. Подготовка к испытанию. М.: ИПК Издательство стандартов; 1999 г. <https://meganorm.ru/Data2/1/4294840/4294840000.pdf>. Дата обращения 06.06.2025 г. [GOST 10896-78. Interstate Standard. Ion-exchange resins. Preparation of specimens for test. Moscow: IPK Izdatelstvo standartov; 1999. <https://meganorm.ru/Data2/1/4294840/4294840000.pdf>. Accessed June 06, 2025.]

Процесс исследовали в динамических условиях следующим образом. На дно бюретки (ионообменной колонки) с рабочим объемом 25 см³ помещалась ватная пробка, после чего первая бюретка заполнялась 25 см³ подготовленной катионообменной смолы, а вторая — анионообменной. Смолы помещались в набухшем состоянии. Через колонки с высотой слоя 350 мм и диаметром 10 мм методом нисходящего потока последовательно пропускали модельный ФБ со скоростью 5 см³/мин. На выходе из анионообменной колонки контролировали содержание ионов, МК и pH раствора. Схема процесса показана на рис. 1а.

Были исследованы режимы регенерации колонок после завершения экспериментов по очистке модельного ФБ (рис. 1б). Так, через анионообменную колонку, содержащую смолу объемом 25 см³, пропустили 100 см³ 2 М раствора NaOH. Через катионообменную колонку с объемом смолы 25 см³ пропустили 100 см³ 2 М раствора H₂SO₄. Скорость потока составляла 5 см³/мин. На выходе из каждой колонки отбирали три порции по 33 см³ и анализировали. Далее через колонки пропускали дистиллированную воду для определения количества воды, необходимого для отмывки смол от регенерационного раствора. На выходе из каждой колонки отбирали пробы по 25 см³. Всего было пропущено 20 колоночных объемов воды для каждой колонки. Пробы анализировались на щелочность по фенолфталеину, на сульфат-ионы по хлориду бария; также контролировали pH.

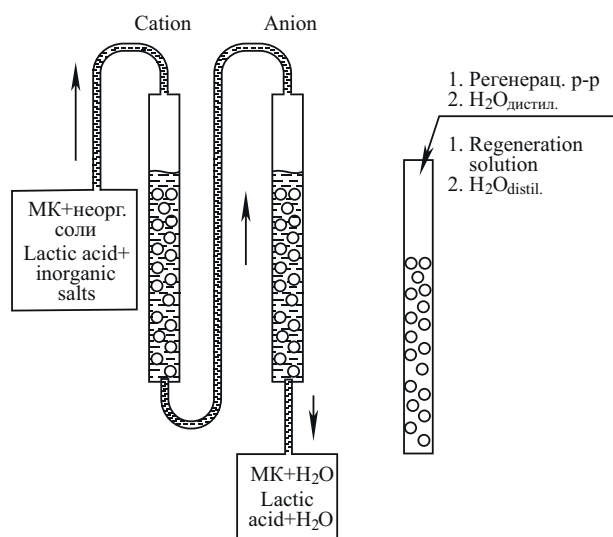


Рис. 1. (а) Схема процесса ионообменной очистки модельного ферментационного бульона (ФБ) *R. oryzae*; (б) схема регенерации ионообменных колонок

Fig. 1. (a) Scheme of ion-exchange purification of the model fermentation broth (FB) of *R. oryzae*; (b) scheme of regeneration of ion-exchange columns

Динамическая обменная емкость до проскока ($DOE_{пр}$, ммоль-экв/см³) была получена согласно отношению, представленному в общем виде как:

$$DOE_{пр} = \frac{(C_{нач} - C_{ост}) \cdot V_{ФБ}}{M_э \cdot V_{смола}}, \quad (1)$$

где $C_{нач}$ — исходная концентрация примесного иона в модельном ФБ, мг/дм³; $C_{ост}$ — остаточная концентрация примесного иона на выходе из колонки, мг/дм³; $V_{ФБ}$ — объем модельного раствора, прошедшего через колонку до проскока, дм³; $V_{смола}$ — объем смолы в колонке, см³; $M_э$ — молярная масса эквивалента иона, г/моль-экв; $\frac{1}{2}Mg^{2+}$, $\frac{1}{2}Zn^{2+}$, NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Cl^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , $\frac{1}{2}SO_4^{2-}$.

Отбираемые на анализ растворы исследовали титриметрическим методом (осадительное титрование) для определения концентрации хлоридов [РД 52.24.407-2017] (предел обнаружения — 2 мг/дм³), качественной реакцией с реактивом Несслера для определения наличия иона аммония. Концентрацию МК определяли спектрофотометрически с применением хлорида железа(III) [24]. Содержание общего азота (N) определяли методом высокотемпературного каталитического сжигания на анализаторе Formacs HT TOC/TN Analyzer (Skalar, Нидерланды) (предел обнаружения — 0.008 мг/дм³).

Определение содержания микро- и макроэлементов в исследуемых пробах проводили с помощью эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой (ICP) iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific, Великобритания). Для анализа пробы развели в 100 раз и подкисляли соляной кислотой (ос.ч., ООО «Сигма Тэк», г. Химки, Россия) в соотношении 1/100. Калибровка прибора выполнена с использованием многоэлементных (ICP multielement standard solution IV и IX, Merck, Германия; ICP multielement standard solution VI, Fluka, Швейцария) и одноэлементных стандартов Р (CGP10) и Mg (CGMG10) (Inorganic Ventures, США), а также CaO и Na₂SO₄ (ос.ч.). В качестве внутреннего стандарта использовали скандий (5 мг/дм³) (Scandium ICP standard, Fluka, Швейцария). При приготовлении калибровочных стандартов и разбавлении проб использовали деионизированную воду (18 МОм). В стандарты добавляли концентрированную соляную кислоту (1/100). Предел обнаружения (3×СКО, мг/дм³) составил для Ca ($\lambda = 317.933$) — 0.003, K ($\lambda = 769.896$) — 0.03, Mg ($\lambda = 279.079$) — 0.03, Na ($\lambda = 589.592$) — 0.004, P ($\lambda = 213.618$) — 0.03, S ($\lambda = 182.034$) — 0.4, Zn ($\lambda = 213.856$) — 0.0001, где СКО — среднее квадратичное отклонение, λ — длина волны детекции элемента, нм. Подробное описание характеристик спектрометра представлено в работе [25].

Измерения pH растворов проводили на настольном pH-метре AQUASEARCHER™ AB41PH (OHAUS, Китай) с дискретностью от 0.1 до 0.001.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе проводили исследование процессов очистки модельного ФБ с использованием ионообменных смол в динамических условиях. Состав модельного ФБ был близок к составу минеральной среды для культивирования *R. oryzae* при условии отказа от использования нейтрализующих агентов. В табл. 1 приведены данные по составу примесей в 8%-ной МК различных производителей. Для приготовления ФБ использовали МК, приобретенную в ООО Паритрейд, Россия.

Адсорбционную способность ионообменных смол по отношению к примесным ионам из модельного ФБ изучали следующим образом. Модельный ФБ объемом 500 см³ пропускали последовательно через бюретку, заполненную гелевым сильнокислотным катионитом КУ-2-8 в Н-форме, а затем через слабоосновный гелевый анионит Purolite A847 в ОН-форме. Скорость подачи раствора 5 см³/мин, которая является наиболее технологичной. Предварительными экспериментами было установлено, что при увеличении скорости потока уменьшается время проскока (появления) ионов, что увеличивает количество примесей, оставшихся в растворе после очистки. На выходе для анализа отбирали раствор порциями по 50 см³, что составляет двойной объем от каждого ионита. Таким образом, получились пробы с соотношением объемов фаз $V_{\text{ФБ}}/V_{\text{смола}} = 2, 4, 6, 8, 9, 10, 12, 14, 16, 18$ и 20.

Для оценки сорбционных характеристик катионита и анионита была рассчитана степень сорбции ионов из соотношения $V_{\text{ФБ}}/V_{\text{смола}}$ (рис. 2 и 3). Видно,

что большинство анализируемых примесей практически полностью удаляются из модельного ФБ объемом 500 см³ ($V_{\text{ФБ}}/V_{\text{смола}} = 20$; рис. 2 и 3). Их содержание даже в последней порции не превышало 11 мг/дм³ (0.001%). Исключение составляла сера (представленная в исследуемой среде сульфат-ионами). Даже в первых фракциях ($V_{\text{ФБ}}/V_{\text{смола}} = 2-4$) ее содержание не падало ниже 50 мг/дм³ (степень сорбции 80%, рис. 3), а в последующих только увеличивалось. Это означает, что эффективность данного типа анионита по отношению к сульфатам недостаточна.

Поскольку лактат-ион также способен сорбироваться на анионите, контролировали его концентрацию в каждой пробе. Согласно полученным результатам, после прохождения 50 см³ ФБ концентрация МК резко падала, а затем в пробе $V_{\text{ФБ}}/V_{\text{смола}} = 6$ восстанавливалась, и далее ее концентрация увеличивалась. Это можно объяснить тем, что поначалу содержание всех анионов в ФБ гораздо ниже по отношению к емкости анионита. По мере увеличения концентрации анионов сильных кислот более слабый лактат-ион в результате обмена на хлориды, нитраты, фосфаты и сульфаты переходит в раствор.

Дополнительно проводили качественный анализ по методу Несслера для определения ионов аммония. Поскольку данный метод очень чувствителен и способен определять микроскопическое количество (до 0.001% по объему) аммиака, во всех пробах обнаружены следовые количества ионов NH_4^+ . В то же время, согласно данным ИСР анализа, при достаточно высокой в исходном ФБ концентрации азота (т.е. NH_4^+ и NO_3^- ионов) его концентрация в полученных пробах не превышала 11 мг/л, что говорит об эффективности ионообменной очистки. Хлорид-ионы начинают обнаруживаться только в пробе с соотношением объемов фаз $V_{\text{ФБ}}/V_{\text{смола}} = 20$.

Таблица 1. Элементный состав 8%-ной МК различных производителей

Table 1. Elemental composition of 8% lactic acid (LA) from various manufacturers

Тип среды Type of solution	Концентрация, мг/дм ³ Concentration, mg/dm ³							
	Ca	K	Mg	Na	P	S	Zn	N
МК (Паритрейд, Россия) LA (Parittrade, Russia)	0.4	н.о. ³ BDL ³	0.1	7.9	1.1	4.7	0.1	13.7
МК (х.ч., НеваРеактив, Россия) LA (chemically pure, NevaReaktiv, Russia)	0.3	1.5	н.о. BDL	17.2	6.2	14.8	н.о. BDL	18.0
МК (Panreac, Испания) LA (Panreac, Spain)	0.1	н.о. BDL	н.о. BDL	0.5	н.о. BDL	7.2	0.0	0.7

³ Здесь и далее «н.о.» — ниже предела обнаружения. (Here and below BDL means “below the detection limit.”)

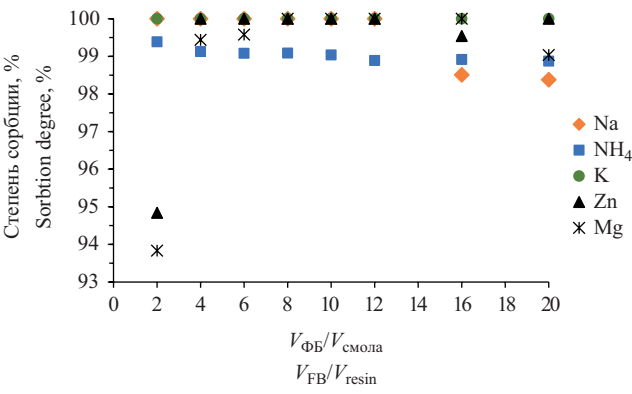


Рис. 2. Динамика сорбции примесных катионов из модельного ФБ катионитом КУ-2-8 (Н)
Fig. 2. Dynamics of sorption of impurity cations from a model FB by cation exchanger KU-2-8 (H)

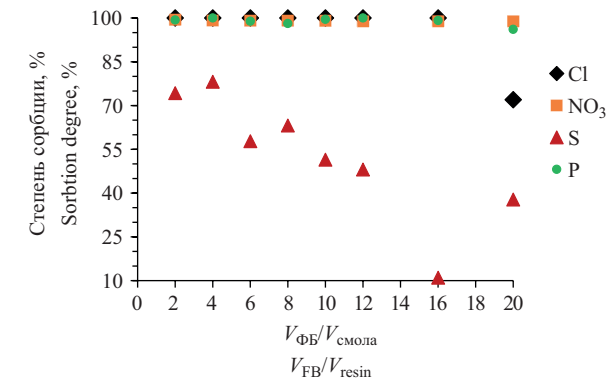


Рис. 3. Динамика сорбции примесных анионов из модельного ФБ анионитом Purolite A847 (ОН)
Fig. 3. Dynamics of sorption of impurity anions from a model FB by the anionite Purolite A847 (OH)

Далее провели исследование влияния многократного пропускания модельного ФБ через ионообменные смолы на степень его очистки. Использовали

иониты КУ-2-8 и А847. Модельный ФБ объемом 250 см³ (десятикратный избыток к объему каждой смолы) пропускали через колонки со скоростью 5 см³/мин, возвращая затем в исходную емкость. Каждый час отбирали фракции по 5 см³ для анализа. По данным анализа полученных проб (приведены в табл. 2) отмечалось почти полное удаление большинства элементов, остаточные концентрации не превышали 12 мг/дм³. Это согласуется с данными предыдущего эксперимента для образца $V_{\text{ФБ}}/V_{\text{смола}} = 10$. Как и в предыдущем эксперименте, сорбция сульфатов произошла не полностью, а лишь на 50–60%. Это может быть обусловлено как их очень высокой исходной концентрацией по сравнению с большинством других элементов, так и недостаточным сродством анионита именно к сульфатам. Кроме того, при проведении очистки данным способом наблюдались потери МК на 6–20%. Таким образом, многократное пропускание модельного ФБ через ионообменные смолы неэффективно и трудоемко, а поскольку скорость сорбции достаточно быстрая, в дальнейших экспериментах очистку вели путем нисходящего потока, пропуская модельный ФБ однократно через смолы.

Для оценки возможности улучшения сорбции сульфат-ионов провели эксперименты с использованием комбинации сильноосновного и слабоосновного анионитов гелевого типа с различным соотношением. В качестве сильноосновного анионита был выбран АВ-17-8(ОН). Проведенное ранее исследование селективности анионита АВ-17-8 по отношению к анионам SO_4^{2-} , NO_3^- и Cl^- [13] показало, что основным фактором, влияющим на избирательность ионного обмена, является электроселективность, т.е. предпочтительная сорбция ионов более высокого заряда — в нашем случае, сульфат-иона. В случае

Таблица 2. Ионный состав проб после циклической очистки модельного ФБ в зависимости от времени

Table 2. Ionic composition of samples after cyclic purification of model FB depending on time

Время, ч Time, h	Концентрация, мг/дм ³ Concentration, mg/dm ³								
	МК, % Lactic acid, %	Ca	K	Mg	Na	P	S	Zn	N
0	8.4	1.4	586.2	15.4	190.7	261.7	224.7	3.3	942.2
1	6.6	0.4	н.о. BDL	0.1	2.6	1.9	125.6	н.о. BDL	11.7
2	7.5	0.3	н.о. BDL	н.о. BDL	2.3	4.1	117.1	н.о. BDL	8.1
4	7.9	2.8	0.1	0.1	0.8	12.5	78.6	н.о. BDL	7.7

анионов с одинаковым зарядом, избирательность определяется радиусом иона и его энергией гидратации. В работах [13, 26] показано, что с увеличением размера иона уменьшается его склонность к гидратации, поэтому сильноосновный анионит проявляет большую селективность по отношению к нитрат-ионам по сравнению с Cl-ионами.

В следующем эксперименте в первую бюретку помещали катионит КУ-2-8 (25 см³), а вторую бюретку заполняли по очереди анионитами двух типов так, чтобы общий объем был 25 см³. Соотношение анионитов А847 и АВ-17-8 составляло 50/50 или 75/25. Полученные результаты сравнивались с данными эксперимента, в котором использовался только А847. Отбирались и анализировались пробы, полученные после прохождения 250 см³ ($V_{\text{ФБ}}/V_{\text{смола}} = 10$), 400 см³ ($V_{\text{ФБ}}/V_{\text{смола}} = 16$), 500 см³ ($V_{\text{ФБ}}/V_{\text{смола}} = 20$) и 600 см³ ($V_{\text{ФБ}}/V_{\text{смола}} = 24$) модельного ФБ.

Из полученных данных, приведенных в табл. 3, видно, что после прохождения даже 24-кратного избытка ФБ по отношению к объему каждой смолы большинство элементов было практически полностью извлечено из раствора (~100% сорбция), остаточные концентрации составляли от 0 до 13 мг/см³. Однако сорбция фосфатов резко ухудшилась после замены части анионита А847 на АВ-17-8 и увеличения объема пропускаемого раствора (опыты 2 и 3, табл. 3). В то же время, эффективность удаления сульфатов возросла до 94%. Таким образом, для эффективной очистки модельного ФБ достаточно 10-кратного избытка пропускаемого раствора. При этом концентрация лактат-ионов не снижается. Поскольку для системы КУ-2-8+А847/АВ-17-8(50/50) с соотношением $V_{\text{ФБ}}/V_{\text{смола}} = 10$ отмечалось наименьшее остаточное содержание примесей, для дальнейшей очистки реального раствора использовались именно эти параметры.

Таблица 3. Ионный состав проб в зависимости от соотношения объемов фаз $V_{\text{ФБ}}/V_{\text{смола}}$ и типа анионообменной колонки

Table 3. Ionic composition of samples depending on the ratio of phase volumes $V_{\text{FB}}/V_{\text{resin}}$ and the type of anion exchange column

$V_{\text{ФБ}}/V_{\text{смола}}$ $V_{\text{FB}}/V_{\text{resin}}$	Концентрация, мг/дм ³ Concentration, mg/dm ³								
	МК, % Lactic acid, %	Ca	K	Mg	Na	P	S	N	Zn
ФБ FB	8.4	1.4	586.2	15.4	190.7	261.7	224.7	942.2	3.3
1. КУ-2-8+А847(100) 1. KU-2-8+А847(100)									
10	9.6	н.о. BDL	н.о. BDL	н.о. BDL	н.о. BDL	0.8	115.2	9.2	н.о. BDL
16	10.1	0.4	н.о. BDL	н.о. BDL	2.72	1.5	211.1	10.4	н.о. BDL
20	9.7	0.4	н.о. BDL	0.14	2.95	7.1	147.6	10.8	н.о. BDL
2. КУ-2-8+А847/АВ-17-8(50/50) 2. KU-2-8+А847/АВ-17-8(50/50)									
10	9.4	н.о. BDL	н.о. BDL	0.01	1.84	3.2	13.2	9.8	н.о. BDL
16	9.2	1.6	н.о. BDL	0.04	0.20	67.6	47.9	11.0	н.о. BDL
20	8.9	0.2	н.о. BDL	0.07	1.10	126.4	11.1	11.3	н.о. BDL
24	8.9	н.о. BDL	н.о. BDL	0.07	н.о. BDL	231.3	121.8	13.0	н.о. BDL
30	8.9	н.о. BDL	н.о. BDL	н.о. BDL	6.1	544.7	11.5	29.1	н.о. BDL

Таблица 3. Продолжение

Table 3. Continued

$V_{\text{ФБ}}/V_{\text{смола}}$ $V_{\text{ФБ}}/V_{\text{resin}}$	Концентрация, мг/дм ³ Concentration, mg/dm ³								
	МК, % Lactic acid, %	Ca	K	Mg	Na	P	S	N	Zn
3. КУ-2-8+А847/АВ-17-8(75/25) 3. КУ-2-8+А847/АВ-17-8(75/25)									
10	9.3	0.6	н.о. BDL	0.1	3.4	1.1	14.6	9.3	н.о. BDL
16	9.2	2.1	н.о. BDL	0.3	0.2	25.3	28.8	12.5	н.о. BDL
20	9.2	0.1	н.о. BDL	н.о. BDL	2.3	63.3	12.6	10.1	н.о. BDL
24	9.5	0.1	н.о. BDL	н.о. BDL	1.9	186.4	111.2	12.8	н.о. BDL

Поскольку катионит не достиг полной адсорбционной емкости, через систему КУ-2-8+А847/АВ-17-8(50/50) продолжили пропускать модельный ФБ. По данным ИСР-анализа, в пробе $V_{\text{ФБ}}/V_{\text{смола}} = 30$ увеличилась концентрация только катионов Na до 6 мг/л (табл. 3, опыт 2), что будет считаться пороговой концентрацией (до проскока). Это допущение не противоречит данным по содержанию ионов натрия в промышленных образцах МК, в которых его количество варьируется от 0.52 до 17.2 (табл. 1). Поскольку качественная реакция на ион аммония была отрицательная, то увеличение количества азота до 29.14 (табл. 3, опыт 2), вероятно, связано с насыщением анионита нитрат-ионами и выходом их в раствор.

Таким образом, в данных условиях в случае использования КУ-2-8 в Н-форме, эффективная очистка от примесных катионов возможна для модельного ФБ, который превышает в 30 раз объем катионита.

Процессы ионообменной очистки невозможны без эффективной регенерации применяемых смол. В результате контакта с модельным ФБ, содержащим примеси, анионообменные смолы, насыщаясь извлеченными из раствора противоионами, дезактивируются, т.е. теряют свои первоначальные адсорбционные характеристики. Однако с помощью процесса регенерации можно удалить сорбированные ионы и восстановить активность слоя смолы. Регенерацию можно осуществлять многократно без или с незначительной потерей емкости.

Далее мы провели регенерацию колонки с КУ-2-8 (25 см³) и анионообменной колонки, заполненной смесью анионитов АВ-17-8 (~12.5 см³) и А847 (~12.5 см³), взятых в соотношении 50/50, после эксперимента, в котором через эти смолы прошло 750 см³ модельного ФБ.

Регенерацию колонок проводили в два этапа по методике, описанной в экспериментальной части. Сначала через катионит (анионит) пропускали трех-четырёхкратный избыток раствора-регенерата (элюента), а затем многократно дистиллированную воду с целью удаления из слоя ионитов продуктов регенерации и избыточного количества регенерационного раствора.

Как видно из табл. 4 и 5, концентрация элементов в первой порции элюатов самая высокая, т.е. извлечение (десорбция) происходит эффективно. В последующих пробах концентрация резко падает, следовательно, можно уменьшить количество элюента до двух-трехкратного избытка по отношению к объему смолы. Из табл. 4 видно, что при 5–15-кратном избытке дистиллированной воды, pH раствора достаточно высокий и снижается до 7 только после пропускания через колонку 20-кратного избытка воды. Раствор практически не содержал примесей, т.е. регенерация прошла эффективно. В случае катионообменной колонки, уже после 5-кратного избытка дистиллированной воды наблюдается резкое снижение сульфат-ионов (табл. 5), а после 10-кратного избытка воды исследуемый раствор в основном не содержит ионов, а его pH повышается до 5.8. Таким образом, в данных условиях достаточно 10-кратного избытка дистиллированной воды.

Полезная обменная емкость смол зависит от:

- вида удаляемых из водного раствора ионов;
- соотношения солевых компонентов в водном растворе;
- величины pH;
- высоты слоя;
- скорости потока фильтруемой воды;
- интенсивности эксплуатации.

Таблица 4. Содержание элементов после регенерации анионообменной колонки**Table 4.** Content of elements after regeneration of anion exchange column

Этапы очистки Stages of filtration	Концентрация, мг/дм ³ Concentration, mg/dm ³								pH
	Ca	K	Mg	Na	P	S	N	Zn	
Элюат, 1-я порция Eluate, portion 1	0.5	44.4	н.о. BDL	30880.0	463.3	2383.6	6835.5	н.о. BDL	14.8
Элюат, 2-я порция Eluate, portion 2	5.0	51.6	н.о. BDL	38844.6	41.4	143.1	3296	0.1	14.7
Элюат, 3-я порция Eluate, portion 3	4.0	69.1	1.1	39783.9	42.6	138.4	1266	0.1	14.4
5× H ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	14.2
10× H ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	12.3
15× H ₂ O	0.3	9.8	н.о. BDL	15.9	1.33	9.6	1.1	0.1	10.0
20× H ₂ O	0.2	2.7	н.о. BDL	1.6	н.о. BDL	н.о. BDL	0.4	н.о. BDL	7.2

Таблица 5. Содержание элементов после регенерации катионообменной колонки**Table 5.** Content of elements after regeneration of cation exchange column

Этапы очистки Stages of filtration	Концентрация, мг/дм ³ Concentration, mg/dm ³							pH
	K	Mg	Na	P	S	N	Zn	
Элюат, 1-я порция Eluate, portion 1	11666.0	175.4	3881.4	29.5	41480.0	10760.0	41.4	2.1
Элюат, 2-я порция Eluate, portion 2	3283.5	111.9	538.9	3.9	57953.8	1607.0	27.7	2.1
Элюат, 3-я порция Eluate, portion 3	769.5	60.5	101.5	0.8	49813.2	151.1	15.7	2.1
5× H ₂ O	17.6	0.1	2.7	н.о. BDL	53.4	2.7	н.о. BDL	3.7
10× H ₂ O	3.4	0.1	1.2	н.о. BDL	н.о. BDL	0.7	0.1	5.8
15× H ₂ O	4.5	н.о. BDL	1.1	н.о. BDL	н.о. BDL	0.7	н.о. BDL	6.8

На практике ионообменная емкость смол определяется степенью их насыщения. Это обусловлено тем, что на определенном этапе количество проскоков достигает предельно допустимого уровня, при котором существенно снижается качество очистки. Формула для расчета сорбционной емкости приведена в экспериментальной части.

В табл. 6 представлены рассчитанные значения динамической обменной емкости ионообменных смол по каждому примесному элементу, содержащемуся

в модельном ФБ, до проскока. Они получены на основании результатов лучшего опыта для анионообменной колонки (табл. 3, опыт 2). Соотношение для катионообменной колонки $V_{\text{ФБ}}/V_{\text{смола}} = 30$, для анионообменной $V_{\text{ФБ}}/V_{\text{смола}} = 10$. За величину проскока в работе принимали остаточную концентрацию примесного элемента не более 14 мг/л. Так, $\text{DOE}_{\text{пр}}$ для анионообменной колонки составила 0.35 ммоль-экв/см³, а для катионообменной — 1.61 ммоль-экв/см³. Величина $\text{DOE}_{\text{пр}}$ зависит от концентрации и природы сорбируемых ионов

Таблица 6. Значения $DOE_{пр}$ до проскока катионообменной и анионообменной колонок

Table 6. Dynamic exchange capacity before the breakthrough (DEC_{br}) of cation exchange and anion exchange columns

Компоненты ФБ FB components	$C_{нач}, \text{ мг/дм}^3$ $C_{initial}, \text{ mg/dm}^3$	$C_{ост}, \text{ мг/дм}^3$ $C_{res}, \text{ mg/dm}^3$	$DOE_{пр}, \text{ ммоль, экв/см}^3$ $DEC_{br}, \text{ mmol eq/cm}^3$
K	586.21	0	0.45
Mg	15.43	0	0.04
Na	190.84	6	0.24
Zn	3.39	0	0.01
S	224.71	13.2	0.13
P	261.82	3.2	0.08
Cl	250.03	0	0.07
N (NH_4^+)	522.41	0	0.87
N (NO_3^-)	420.75	9.2	0.07
Σ анионов Σ anions	—		0.35
Σ катионов Σ cations			1.61

и катионов, pH среды, скорости фильтрования раствора, крупности зерен ионита, отношения высоты слоя ионита к его ширине и других факторов и, как правило, существенно ниже статической обменной емкости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что очистка модельного ФБ *R. oryzae* может быть успешно реализована с применением ионообменных смол. Установлено, что модельный ФБ, проходя последовательно через катионообменные и анионообменные колонки, очищается от примесей минеральных солей, при этом концентрация МК не снижается. В качестве поглотителя катионов в работе использовался гелевый сильнокислотный катионит КУ-2-8 в Н-форме. Для сорбции анионов необходимо использовать смесь из гелевого слабоосновного А847 и гелевого сильноосновного АВ-17-8 анионитов в ОН-форме, взятых в соотношении 1/1. Определено, что проскок примесных ионов в раствор наступает после прохождения 30-кратного и 10-кратного объема модельного ФБ по отношению к объему катионообменной и анионообменных смол соответственно. Для применяемых в работе смол определили динамическую обменную емкость до проскока, которая для анионообменной колонки составила 0.35 ммоль-экв/см³, а для катионообменной — 1.61 ммоль-экв/см³.

Установили параметры регенерации ионообменных колонок. Так, раствор-регенерат (элюент)

необходимо использовать в количестве двух-трехкратного избытка по отношению к объему смолы. Затем, для удаления продуктов регенерации и избытка регенерационного раствора, через анионообменную колонку необходимо пропустить 20-кратный избыток дистиллированной воды, а через катионообменную колонку достаточно пропустить 10-кратный избыток дистиллированной воды.

Стоит отметить, что использованная в работе модельная среда не подвергалась предварительной нанофильтрационной очистке, то есть содержание солей соответствовало первоначальному ФБ. В условиях дополнительной нанофильтрационной очистки можно ожидать значительное увеличение продуктивности ионообменных смол, зависящее от эффективности реализованного нанофильтрационного процесса. Актуальность работы заключается в том, что полученные экспериментальные данные могут быть использованы при разработке технологии получения и очистки МК.

Благодарности

Исследование поддержано Красноярским краевым фондом науки и предприятием-партнером АО «Сибagro Биотех», заявка № 2023090409806.

Acknowledgments

The research was supported by the Krasnoyarsk Regional Science Foundation and the JSC Sibagro Biotech partner enterprise, application No. 2023090409806.

Вклад авторов

Е.В. Пикурова — разработка методологии, проведение экспериментальных исследований, анализ литературных источников, написание и редактирование текста статьи.

А.Н. Бояндин — разработка методологии, проведение экспериментальных исследований, анализ литературных источников, написание и редактирование текста статьи.

Д.Р. Серебряков — проведение экспериментальных исследований, анализ литературных источников.

Н.Л. Ертилецкая — проведение экспериментальных исследований, анализ литературных источников.

О.В. Анищенко — проведение экспериментов, определение объектов исследования, обеспечение оборудованием и консультация по приборной базе, обработка экспериментальных данных.

А.А. Суханова — научное консультирование, обсуждение полученных результатов, корректировка содержания статьи.

Authors' contributions

E.V. Pikurova — methodology development, conducting experiments, analysis of literary sources, writing and editing the text of the article.

A.N. Boyandin — methodology development, conducting experiments, analysis of literary sources, writing and editing the text of the article.

D.R. Serebryakov — conducting experiments, analysis of literary sources.

N.L. Ertiletskaya — conducting experiments, analysis of literary sources.

O.V. Anishchenko — conducting experiments, determination of research objects, provision of equipment, processing experimental data, and consultation on the instrument base.

A.A. Sukhanova — scientific consulting, discussion of the results, editing the article.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflict of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Din N.A.S., Lim S.J., Maskat M.Y., et al. Lactic acid separation and recovery from fermentation broth by ion-exchange resin: A review. *Bioresour. Bioprocess.* 2021;8(1):31. <https://doi.org/10.1186/s40643-021-00384-4>
2. Wee Y.J., Kim J.N., Ryu H.W. Biotechnological production of lactic acid and its recent applications. *Food Technol. Biotechnol.* 2006;44(2):163–173.
3. Li C., Gao M., Zhu W., et al. Recent advances in the separation and purification of lactic acid from fermentation broth. *Process Biochem.* 2021;104:142–151. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2021.03.011>
4. Ehsani M., Khodabakhshi K., Asgari M. Lactide synthesis optimization: investigation of the temperature, catalyst and pressure effects. *e-Polymers.* 2014;14(5):353–361. <https://doi.org/10.1515/epoly-2014-0055>
5. Bahati D., Bricha M., Semlali A., El Mabrouk K. Preparation and characterization of poly (lactic acid)-chitosan blend fibrous electrospun membrane loaded with bioactive glass nanoparticles for guided bone/tissue regeneration. *Mater. Chem. Phys.* 2024;323:129637. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129637>
6. Nair L.S., Laurencin C.T. Biodegradable polymers as biomaterials. *Prog. Polym. Sci.* 2007;32(8–9):762–798. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.05.017>
7. Auras R., Harte B., Selke S. An Overview of Polylactides as Packaging Materials. *Macromol. Biosci.* 2004;4(9):835–864. <https://doi.org/10.1002/mabi.200400043>
8. Jin B., Huang L.P., Lant P. *Rhizopus arrhizus* – a producer for simultaneous saccharification and fermentation of starch waste materials to L-(+)-lactic acid. *Biotechnol. Lett.* 2003;25:1983–1987. <https://doi.org/10.1023/B:BILE.0000004389.53388.d0>
9. Няникова Г.Г., Минина А., Беляева А.Д. Влияние состава питательной среды на рост гриба *Rhizopus oryzae*. *Известия СПбГТИ (ТУ)*. 2018;45(71):82–86.
10. Lee H.D., Lee M.Y., Hwang Y.S., et al. Separation and Purification of Lactic Acid from Fermentation Broth Using Membrane-Integrated Separation Processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017;56(29):8301–8310. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02011>

REFERENCES

1. Din N.A.S., Lim S.J., Maskat M.Y., et al. Lactic acid separation and recovery from fermentation broth by ion-exchange resin: A review. *Bioresour. Bioprocess.* 2021;8(1):31. <https://doi.org/10.1186/s40643-021-00384-4>
2. Wee Y.J., Kim J.N., Ryu H.W. Biotechnological production of lactic acid and its recent applications. *Food Technol. Biotechnol.* 2006;44(2):163–173.
3. Li C., Gao M., Zhu W., et al. Recent advances in the separation and purification of lactic acid from fermentation broth. *Process Biochem.* 2021;104:142–151. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2021.03.011>
4. Ehsani M., Khodabakhshi K., Asgari M. Lactide synthesis optimization: investigation of the temperature, catalyst and pressure effects. *e-Polymers.* 2014;14(5):353–361. <https://doi.org/10.1515/epoly-2014-0055>
5. Bahati D., Bricha M., Semlali A., El Mabrouk K. Preparation and characterization of poly (lactic acid)-chitosan blend fibrous electrospun membrane loaded with bioactive glass nanoparticles for guided bone/tissue regeneration. *Mater. Chem. Phys.* 2024;323:129637. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129637>
6. Nair L.S., Laurencin C.T. Biodegradable polymers as biomaterials. *Prog. Polym. Sci.* 2007;32(8–9):762–798. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.05.017>
7. Auras R., Harte B., Selke S. An Overview of Polylactides as Packaging Materials. *Macromol. Biosci.* 2004;4(9):835–864. <https://doi.org/10.1002/mabi.200400043>
8. Jin B., Huang L.P., Lant P. *Rhizopus arrhizus* – a producer for simultaneous saccharification and fermentation of starch waste materials to L-(+)-lactic acid. *Biotechnol. Lett.* 2003;25:1983–1987. <https://doi.org/10.1023/B:BILE.0000004389.53388.d0>
9. Nyanikova G.G., Minina A., Belyaeva A.D. Influence of substratum composition on growth of fungus *Rhizopus oryzae*. *Izvestiya Sankt Peterburgskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo instituta (tekhnicheskogo universiteta) = Bulletin of the St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University)*. 2018;45(71):82–86 (in Russ.).
10. Lee H.D., Lee M.Y., Hwang Y.S., et al. Separation and Purification of Lactic Acid from Fermentation Broth Using Membrane-Integrated Separation Processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017;56(29):8301–8310. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02011>

11. Soto M.L., Moure A., Domínguez H., Parajó J.K. Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: A review. *J. Food Eng.* 2011;105(1):1–27. <http://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.02.010>
12. Селицкий Г.А., Галкин Ю.А. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов методом натрий-катионирования. *Металлургия и машиностроение*. 2008;11(2):5–7.
13. Сайкова С.В., Пашков Г.Л., Пантелеева М.В. *Реакционно-ионообменные процессы извлечения цветных металлов и синтеза дисперсных материалов*. Красноярск: Сиб. федер. ун-т; 2018. 198 с. ISBN 978-5-7638-3856-5
14. Di N.F., Lancia A. Recovery of Tungstate from Aqueous Solutions by Ion Exchange. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007;46(21):6777–6782. <https://doi.org/10.1021/ie061691w>
15. Kabay N., Demircioğlu M., Yayli S. Günay E., Yüksel M., Sağlam M., Streat M. Recovery of Uranium from Phosphoric Acid Solutions Using Chelating Ion-Exchange Resins. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998;37(5):1983–1990. <https://doi.org/10.1021/ie970518k>
16. Elabd A.A., Zidan W.I., Abo-Aly M.M., et al. Uranyl ions adsorption by novel metal hydroxides loaded Amberlite IR120. *J. Environ. Radioact.* 2014;134:99–108. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2014.02.008>
17. *Иониты в цветной металлургии*; под ред. К.Б. Лебедева. М.: Металлургия; 1975. 352 с.
18. Вулих А.И. *Ионообменный синтез*. М.: Химия; 1973. 231 с.
19. Zhang Y., Qian Z., Liu P., Liu L., Zheng Z., Ouyang J. Efficient *in situ* separation and production of L-lactic acid by *Bacillus coagulans* using weak basic anion-exchange resin. *Bioprocess Biosyst. Eng.* 2018;41(2):205–212. <https://doi.org/10.1007/s00449-017-1858-z>
20. Rampai T., Thitiprasert S., Boonkong W., Kodama K., Tolieng V., Thongchul N. Improved lactic acid productivity by simultaneous recovery during fermentation using resin exchanger. *Asia-Pacific J. Sci. Technol.* 2016;21(2):193–199. <https://doi.org/10.14456/kkurj.2016.11>
21. Pradhan N., Rene E., Lens P., Dipasquale L., D'Ippolito G., Fontana A., Panico A. Adsorption behaviour of lactic acid on granular activated carbon and anionic resins: thermodynamics, isotherms and kinetic studies. *Energies*. 2017;10(5):665. <https://doi.org/10.3390/en10050665>
22. Boonmee M., Cotano O., Amnuaypanich S., Grisadanurak N. Improved lactic acid production by *in situ* removal of lactic acid during fermentation and a proposed scheme for its recovery. *Arab. J. Sci. Eng.* 2016;41(6):2067–2075. <https://doi.org/10.1007/s13369-015-1824-5>
23. González M.I., Álvarez S., Riera F.A., et al. Purification of Lactic Acid from Fermentation Broths by Ion-Exchange Resins. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006;45(9):3243–3247. <https://doi.org/10.1021/ie051263a>
24. Борщевская Л.Н., Гордеева Т.Л., Калинина А.Н., Синецкий С.П. Спектрофотометрическое определение молочной кислоты. *Журн. анал. химии*. 2016;71(8):787–790. <https://doi.org/10.7868/S004445021608003X>
25. Anishchenko O.V., Tolomeev A.P., Ivanova E.A., Drobotov A.V., Kolmakova A.A., Zuev I.V., Gribovskaya I.V. Accumulation of elements by submerged (*Stuckenia pectinata* (L.) Börner) and emergent (*Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steud.) macrophytes under different salinity levels. *Plant Physiol. Biochem.* 2020;154:328–340. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2020.05.019>
26. Кокотов Ю.А. *Иониты и ионный обмен*. Л.: Химия; 1980. 150 с.
11. Soto M.L., Moure A., Domínguez H., Parajó J.K. Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: A review. *J. Food Eng.* 2011;105(1):1–27. <http://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.02.010>
12. Selitskii G.A., Galkin Yu.A. Purification of wastewater from heavy metal ions by sodium cation exchange. *Metallurgiya i mashinostroenie*. 2008;11(2):5–7 (in Russ.).
13. Saikova C.V., Pashkov G.L., Panteleeva M.V. *Reaktsionno-ionoobmennye protsessy izvlecheniya tsvetnykh metallov i sinteza dispersnykh materialov (Reaction-Ion-Exchange Processes of Non-Ferrous Metals Extraction and Synthesis of Dispersed Materials)*. Krasnoyarsk; 2018. 198 p. (in Russ.). ISBN 978-5-7638-3856-5
14. Di N.F., Lancia A. Recovery of Tungstate from Aqueous Solutions by Ion Exchange. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007;46(21):6777–6782. <https://doi.org/10.1021/ie061691w>
15. Kabay N., Demircioğlu M., Yayli S. Günay E., Yüksel M., Sağlam M., Streat M. Recovery of Uranium from Phosphoric Acid Solutions Using Chelating Ion-Exchange Resins. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998;37(5):1983–1990. <https://doi.org/10.1021/ie970518k>
16. Elabd A.A., Zidan W.I., Abo-Aly M.M., et al. Uranyl ions adsorption by novel metal hydroxides loaded Amberlite IR120. *J. Environ. Radioact.* 2014;134:99–108. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2014.02.008>
17. Lebedev K.B. (Ed.). *Ionity v tsvetnoi metallurgii (Ionites in Non-Ferrous Metallurgy)*. Moscow: Metallurgiya; 1975. 352 p. (in Russ.).
18. Vulikh A.I. *Ionoobmennyyi sintez (Ion-Exchange Synthesis)*. Moscow: Khimiya; 1973. 231 p. (in Russ.).
19. Zhang Y., Qian Z., Liu P., Liu L., Zheng Z., Ouyang J. Efficient *in situ* separation and production of L-lactic acid by *Bacillus coagulans* using weak basic anion-exchange resin. *Bioprocess Biosyst. Eng.* 2018;41(2):205–212. <https://doi.org/10.1007/s00449-017-1858-z>
20. Rampai T., Thitiprasert S., Boonkong W., Kodama K., Tolieng V., Thongchul N. Improved lactic acid productivity by simultaneous recovery during fermentation using resin exchanger. *Asia-Pacific J. Sci. Technol.* 2016;21(2):193–199. <https://doi.org/10.14456/kkurj.2016.11>
21. Pradhan N., Rene E., Lens P., Dipasquale L., D'Ippolito G., Fontana A., Panico A. Adsorption behaviour of lactic acid on granular activated carbon and anionic resins: thermodynamics, isotherms and kinetic studies. *Energies*. 2017;10(5):665. <https://doi.org/10.3390/en10050665>
22. Boonmee M., Cotano O., Amnuaypanich S., Grisadanurak N. Improved lactic acid production by *in situ* removal of lactic acid during fermentation and a proposed scheme for its recovery. *Arab. J. Sci. Eng.* 2016;41(6):2067–2075. <https://doi.org/10.1007/s13369-015-1824-5>
23. González M.I., Álvarez S., Riera F.A., et al. Purification of Lactic Acid from Fermentation Broths by Ion-Exchange Resins. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006;45(9):3243–3247. <https://doi.org/10.1021/ie051263a>
24. Borshchevskaya L.N., Gordeeva T.L., Kalinina A.N., et al. Spectrophotometric determination of lactic acid. *J. Anal. Chem.* 2016;71(8):755–758. <https://doi.org/10.1134/S1061934816080037>
[Original Russian Text: Borshchevskaya L.N., Gordeeva T.L., Kalinina A.N., Sineokii S.P. Spectrophotometric determination of lactic acid. *Zhurnal Analiticheskoi Khimii*. 2016;71(8):787–790 (in Russ.). <https://doi.org/10.7868/S004445021608003X>]

25. Anishchenko O.V., Tolomeev A.P., Ivanova E.A., Drobotov A.V., Kolmakova A.A., Zuev I.V., Gribovskaya I.V. Accumulation of elements by submerged (*Stuckenia pectinate* (L.) Börner) and emergent (*Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steud.) macrophytes under different salinity levels. *Plant Physiol. Biochem.* 2020;154:328–340. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2020.05.019>
26. Kokotov Yu.A. *Ionity i ionnyi obmen (Ionites and Ion Exchange)*. Leningrad: Khimiya; 1980. 150 p. (in Russ.).

Об авторах

Пикурова Елена Витальевна, к.х.н., научный сотрудник, лаборатория «Высокомолекулярные соединения», Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнёва (СибГУ имени академика М.Ф. Решетнёва) (660013, Россия, Красноярск, пр-т имени газеты Красноярский Рабочий, д. 31). E-mail: vitaelen@gmail.ru. Scopus Author ID 56016899300, ResearcherID D-5117-2014, SPIN-код РИНЦ 7570-9876, <https://orcid.org/0000-0001-7558-6358>

Бояндин Анатолий Николаевич, к.б.н., старший научный сотрудник, лаборатория «Высокомолекулярные соединения», Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнёва (СибГУ имени академика М.Ф. Решетнёва) (660013, Россия, Красноярск, пр-т имени газеты Красноярский Рабочий, д. 31). E-mail: boyandin@biopolymer.pro. Scopus Author ID 6507584996, ResearcherID H-1641-2016, SPIN-код РИНЦ 7990-1174, <https://orcid.org/0000-0002-9190-2792>

Серебряков Дмитрий Русланович, аспирант, инженер, лаборатория «Высокомолекулярные соединения», Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнёва (СибГУ имени академика М.Ф. Решетнёва) (660013, Россия, Красноярск, пр-т имени газеты Красноярский Рабочий, д. 31). E-mail: di-plo-doc@yandex.ru. SPIN-код РИНЦ 2770-0929, <https://orcid.org/0009-0007-8619-238X>

Ертилецкая Наталья Леонидовна, аспирант, младший научный сотрудник, лаборатория «Высокомолекулярные соединения», Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнёва (СибГУ имени академика М.Ф. Решетнёва) (660013, Россия, Красноярск, пр-т имени газеты Красноярский Рабочий, д. 31). E-mail: natalya.ertiletskaya@gmail.com. Scopus Author ID 57781636600, SPIN-код РИНЦ 1735-2461, <https://orcid.org/0000-0003-2626-893X>

Анищенко (Барсукова) Олеся Валерьевна, к.б.н., заведующий аналитической лабораторией, Институт биофизики Сибирского отделения Российской академии наук (660036, Россия, Красноярск, Академгородок, 50). E-mail: hydrakr@rambler.ru. Scopus Author ID 6507556442, SPIN-код РИНЦ 5213-7769, <https://orcid.org/0000-0002-1976-599X>

Суханова Анна Алексеевна, к.б.н., старший научный сотрудник, лаборатория «Высокомолекулярные соединения», Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнёва (СибГУ имени академика М.Ф. Решетнёва) (660013, Россия, Красноярск, пр-т имени газеты Красноярский Рабочий, д. 31). E-mail: shumilova.ann@mail.ru. Scopus Author ID 57292697300, SPIN-код РИНЦ 8540-6543, <https://orcid.org/0000-0002-5830-1450>

About the Authors

Elena V. Pikurova, Cand. Sci. (Chem.), Researcher, Laboratory of High-Molecular Compounds, Reshetnev Siberian State University of Science and Technology (31, pr. Imeni Gazety Krasnoyarskii Rabochii, Krasnoyarsk, 660037, Russia). E-mail: vitaelen@gmail.ru. Scopus Author ID 56016899300, ResearcherID D-5117-2014, RSCI SPIN-code 7570-9876, <https://orcid.org/0000-0001-7558-6358>

Anatoly N. Boyandin, Cand. Sci. (Biol.), Senior Researcher, Laboratory of High-Molecular Compounds, Reshetnev Siberian State University of Science and Technology (31, pr. Imeni Gazety Krasnoyarskii Rabochii, Krasnoyarsk, 660037, Russia). E-mail: boyandin@biopolymer.pro. Scopus Author ID 6507584996, ResearcherID H-1641-2016, RSCI SPIN-code 7990-1174, <https://orcid.org/0000-0002-9190-2792>

Dmitry R. Serebryakov, Postgraduate Student, Engineer, Laboratory of High-Molecular Compounds, Reshetnev Siberian State University of Science and Technology (31, pr. Imeni Gazety Krasnoyarskii Rabochii, Krasnoyarsk, 660037, Russia). E-mail: di-plo-doc@yandex.ru. RSCI SPIN-code 2770-0929, <https://orcid.org/0009-0007-8619-238X>

Natalya L. Ertiletskaya, Postgraduate Student, Junior Researcher, Laboratory of High-Molecular Compounds, Reshetnev Siberian State University of Science and Technology (31, pr. Imeni Gazety Krasnoyarskii Rabochii, Krasnoyarsk, 660037, Russia). E-mail: natalya.ertiletskaya@gmail.com. Scopus Author ID 57781636600, RSCI SPIN code 1735-2461, <https://orcid.org/0000-0003-2626-893X>

Olesya V. Anishchenko, Cand. Sci. (Biol.), Head of the Analytical Laboratory, Institute of Biophysics of the Siberian Branch at the Russian Academy of Sciences (50, Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia). E-mail: hydrakr@rambler.ru. Scopus Author ID 6507556442, RSCI SPIN-code 5213-7769, <https://orcid.org/0000-0002-1976-599X>

Anna A. Sukhanova, Cand. Sci. (Biol.), Senior Researcher, Laboratory of High-Molecular Compounds, Reshetnev Siberian State University of Science and Technology (31, pr. Imeni Gazety Krasnoyarskii Rabochii, Krasnoyarsk, 660037, Russia). E-mail: shumilova.ann@mail.ru. Scopus Author ID 57292697300, RSCI SPIN-code 8540-6543, <https://orcid.org/0000-0002-5830-1450>

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

УДК 661.17

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-3-237-252>

EDN JPYWRA



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Исследование влияния мочевины и их серо- и селенсодержащих аналогов на вулканизацию и термоокислительную стойкость эластомеров на основе бутадиен-нитрильного каучука

Е.С. Бочкарёв, Д.М. Заправдина, Я.П. Кузнецов, Ю.М. Мкртчян, В.В. Бурмистров , М.А. Ваниев

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, 400005 Россия

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

Аннотация

Цели. Исследование влияния мочевины и их серо- и селенсодержащих аналогов на вулканизацию эластомерных материалов на основе бутадиен-нитрильного каучука и на их стойкость термоокислительному старению.

Методы. Квантово-химическими методами молекулярной механики MM+ и с помощью полуэмпирического метода PM3 проведен расчет исследуемых молекул мочевины и ее аналогов в программном комплексе HyperChem 8.0. Вулканизацию резин и оценку общей плотности сшивки изучали методом безроторной вулканометрии на реометре MonTech MDR 3000 Professional. Исследование динамических характеристик вулканизованных резин проводили в соответствии с ASTM D6601-02 и D5992-96. Эффективность исследуемых противостарителей к термоокислительному старению проводили по ГОСТ 9.024-74. Инфракрасные (ИК) спектры образцов получены на ИК-Фурье спектрометре ФТ-801 (Россия) методом нарушенного полного внутреннего отражения.

Результаты. Впервые проведено исследование эффективности действия 1-(3-хлорфенил)-3-фенил мочевины, 1-(3-хлорфенил)-3-фенил тиомочевины и 1-(3-фторфенил)-3-фенил селеномочевины в качестве антиоксидантов для эластомеров в условиях термоокислительного старения. Изучено влияние указанных соединений на вулканизационные характеристики и общую плотность сшивки материалов на основе бутадиен-нитрильного каучука.

Выводы. Установлено, что значения энергии сродства к электрону и ее знак позволяют прогнозировать возможность использования отдельных молекул в качестве ускорителей процесса вулканизации или антиоксидантов. Показано, что при изменении энергии сродства к электрону от 0.051 (мочевина) до –1.115 (тиомочевина) и –1.365 эВ (селеномочевина) время до начала вулканизации изменяется от 15 до 3 и 2 мин соответственно. В результате термоокислительного старения резин на основе каучука БНКС-28 АН без стабилизатора с 1-(3-хлорфенил)-3-фенил мочевиной, 1-(3-хлорфенил)-3-фенил тиомочевиной и 1-(3-фторфенил)-3-фенил селеномочевиной значение общей плотности сшивки изменяется в ряду 33%, 23%, 25% и 29% соответственно. В этой связи сделан вывод, что применение 1-(3-хлорфенил)-3-фенил мочевины несколько улучшает стабильность резин при термоокислительном старении, а 1-(3-хлорфенил)-3-фенил тиомочевина и 1-(3-фторфенил)-3-фенил селеномочевина не ухудшают данный показатель при введении в резиновую смесь.

Ключевые слова

эластомеры, мочевина, тиомочевина, селеномочевина, бутадиен-нитрильный каучук, вулканизация, термоокислительная стойкость

Поступила: 21.10.2024

Доработана: 16.12.2024

Принята в печать: 08.04.2025

Для цитирования

Бочкарёв Е.С., Заправдина Д.М., Кузнецов Я.П., Мкртчян Ю.М., Бурмистров В.В., Ваниев М.А. Исследование влияния мочевины и их серо- и селеносодержащих аналогов на вулканизацию и термоокислительную стойкость эластомеров на основе бутадиен-нитрильного каучука. *Тонкие химические технологии*. 2025;20(3):237–252. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-3-237-252>

RESEARCH ARTICLE

The effect of ureas and their sulfur- and selenium-containing analogs on the vulcanization and thermo-oxidative resistance of elastomers based on nitrile butadiene rubber

Eugene S. Bochkarev, Daria M. Zapravdina, Yaroslav P. Kuznetsov, Iurii M. Mkrtchian, Vladimir V. Burmistrov ✉, Marat A. Vaniev

Volgograd State Technical University, Volgograd, 400005 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: w_tovn@mail.ru, vburmistrov@vstu.ru

Abstract

Objectives. The study set out to investigate the effect of ureas and their sulfur- and selenium-containing analogs on the vulcanization of elastomeric materials based on nitrile butadiene rubber and their resistance to thermo-oxidative aging.

Methods. The properties of the molecules of ureas under study were calculated by the MM+ quantum chemical method of molecular mechanics and PM3 semiempirical method using the HyperChem 8.0 software. Vulcanization of rubbers and total crosslink density were studied using the rotorless vulcanization method with a MonTech MDR 3000 Professional rheometer. The dynamic characteristics of vulcanized rubbers were investigated in accordance with ASTM D6601-02 and D5992-96 standards. The efficiency of the studied antioxidants against thermo-oxidative aging was evaluated in accordance with GOST 9.024-74. Infrared (IR) spectra of samples were recorded with an FT-801 Fourier-transform IR spectrometer (Russia) according to the attenuated total reflection method.

Results. For the first time, a study was conducted on the efficiency of 1-(3-chlorophenyl)-3-phenylurea, 1-(3-chlorophenyl)-3-phenylthiourea, and 1-(3-fluorophenyl)-3-phenylselenourea as antioxidants for elastomers under conditions of thermo-oxidative aging. The effect of these substances on the vulcanization characteristics and total crosslink density of materials based on nitrile butadiene rubber was investigated.

Conclusions. The values of electron affinity energy and its sign were shown to accurately predict the possibility of using individual molecules as accelerators of the vulcanization process or antioxidants. With a change in the electron affinity energy from 0.051 (urea) to –1.115 (thiourea) and –1.365 eV (selenourea), the time to the start of vulcanization was shown to change from 15 to 3 and 2 min, respectively. As a result of thermo-oxidative aging of rubbers based on BNKS-28 AN rubber without a stabilizer and with 1-(3-chlorophenyl)-3-phenylurea, 1-(3-chlorophenyl)-3-phenylthiourea, and 1-(3-fluorophenyl)-3-phenylselenourea, the total crosslink density changes by 33%, 23%, 25%, and 29%, respectively. In this connection, the use of 1-(3-chlorophenyl)-3-phenylurea somewhat improves the stability of rubbers to thermo-oxidative aging, whereas 1-(3-chlorophenyl)-3-phenylthiourea and 1-(3-fluorophenyl)-3-phenylselenourea do not worsen this property when introduced into the rubber compound.

Keywords

elastomers, urea, thiourea, selenourea, nitrile butadiene rubber, vulcanization, thermo-oxidative resistance

Submitted: 21.10.2024

Revised: 16.12.2024

Accepted: 08.04.2025

For citation

Bochkarev E.S., Zapravdina D.M., Kuznetsov Ya.P., Mkrtchian I.M., Burmistrov V.V., Vaniev M.A. The effect of ureas and their sulfur- and selenium-containing analogs on the vulcanization and thermo-oxidative resistance of elastomers based on nitrile butadiene rubber. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2025;20(3):237–252. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-3-237-252>

ВВЕДЕНИЕ

Воздействие высоких температур и кислорода приводит к изменению первоначальных свойств эластомеров в зависимости от их ингредиентного состава [1, 2]. В качестве антиоксидантов эластомерных материалов в промышленности используются ароматические амины, замещенные фенолы, эфиры фосфористой кислоты, кремнийорганические соединения [3–6]. Упомянутые группы антиоксидантов имеют достаточно высокие значения давления насыщенных паров и плохо растворимы в каучуке, что приводит к ограничению их использования в пищевой и медицинской промышленности. В качестве стабилизатора резин для пищевой промышленности применяется 2,2-метилтен-бис(4-метил-6-*трет*-бутилфенол), более известный под названием «Агидол-2»¹. Проведены исследования по применению в качестве термостабилизаторов анилов D,L-камфоры [7]. Интересными вариантами для применения в качестве термостабилизаторов могут выступать соединения сера(селен)-содержащих карбоксиалкилфенолов на основе селенсодержащих аналогов фенозан-кислоты (3-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксифенил) пропионовая кислота) [8] и соединения на основе 2,3-камфорахинона.

Применение современных расчетных систем позволяет проводить оценку совместимости и прогнозировать взаимодействия между макромолекулами полимера при воздействии различных агрессивных факторов [9]. В исследовании [10] разработана методика для выбора компонентов эластомерных композиций, основанная на квантово-химическом моделировании. Взаимосвязь полной энергии системы, полученной квантово-химическими методами расчета с релаксационными параметрами, в том числе динамическими методами испытаний, позволяет прогнозировать влияние добавок на свойства эластомерных композиций в целом.

В связи с вышесказанным цель данной работы — исследовать влияние мочевины и их серо- и селенсодержащих аналогов на вулканизацию эластомерных материалов на основе бутадиен-нитрильного каучука и на их стойкость к термоокислительному старению.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Структурные формулы исследуемых соединений, полученных в соответствии с синтезами, описанными в работах [11–13], а также их шифры представлены на рис. 1.

Объектами исследования являлись две группы образцов:

1. Образцы резиновых смесей на основе синтетического бутадиен-нитрильного каучука БНКС-28 АН (ТУ 38.30313-2006), полученного суспензионной полимеризацией при низких температурах (А) и содержащего неокрашивающий антиоксидант (Н), без добавок соединений, приведенных на рис. 1. Такие объекты имеют шифр **К**. Образцы каучука, содержащие по 4 мас. ч. 1-(3-хлорфенил)-3-фенил мочевины, 1-(3-хлорфенил)-3-фенил тиомочевины или 1-(3-фторфенил)-3-фенил селеномочевины на 100 мас. ч. каучука, обозначены шифрами **КО**, **КС** и **КSe** соответственно.
2. Образцы резиновых смесей на основе товарного каучука БНКС-28 АН, не содержащие наполнитель. Их изготавливали на лабораторных вальцах 320 160/160 (АООТ «Ярполимермаш», СССР) последовательным введением ингредиентов рецепта. В качестве активатора вулканизации использовали комбинацию оксида цинка (4 мас. ч.) и стеариновой кислоты (2 мас. ч.). Сшивающим агентом выступала сера (2 мас. ч.). В качестве ускорителя вулканизации использовали *N*-циклогексил-2-бензотиазол сульфенамид (1.5 мас. ч.). Такие образцы имеют шифр **Р**. В свою очередь, эластомерам, содержащим 1-(3-хлорфенил)-3-фенил мочевины, 1-(3-хлорфенил)-3-фенил тиомочевины или 1-(3-фторфенил)-3-фенил селеномочевины в количестве 4 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука, присвоены шифры **РО**, **РС** и **PSe** соответственно. Объектом сравнения выступали резины, содержащие стандартный противостаритель *N*-изопропил-*N*-фенил-1.4-фенилендиамин (4 мас. ч.) и ускоритель вулканизации *N*-циклогексил-2-бензотиазол сульфенамид (1.5 мас. ч.) с шифрами **IPPD** и **CBS** соответственно. Дозировка исследуемых соединений выбрана таким образом, чтобы получить различия в проявляемых свойствах резин, и с учетом того, что **IPPD** имеет низкое значение давления насыщенных паров (0.00046 кПа при 90°C), а его температура кипения (166°C) близка к температуре вулканизации (150°C). Дальнейшее увеличение нецелесообразно, поскольку приводит к миграции противостарителя из матрицы резины [14]. Для лучшего диспергирования противостарители вводились в первую очередь, а затем остальные ингредиенты резиновой смеси в порядке упоминания их в тексте.

¹ Technical Information. Vulkanox BKF / Lanxess. 2004. http://www.symtake.com/tw/uploads/filelist/1000/2/1382580948_c0a80afd82d4d906.pdf. Дата обращения: 10.04.2024 г. / Accessed April 10, 2024.

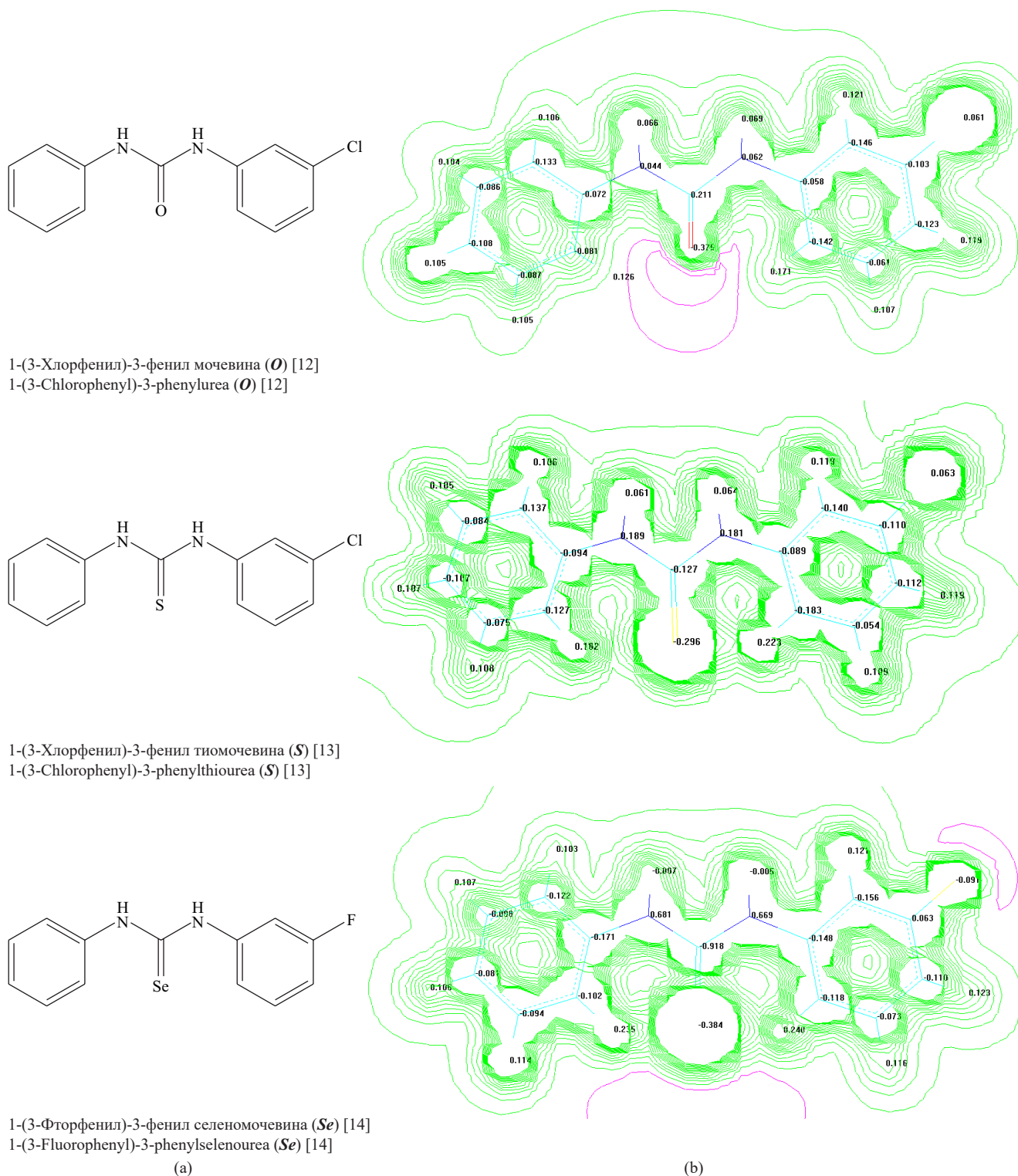


Рис. 1. (a) Структуры; (b) распределение зарядов и электронной плотности исследуемых соединений

Fig. 1. (a) Structures, and (b) charge distributions and electronic densities of the studied molecules

Предварительно полученные химические соединения оценивали с использованием квантово-химических методов расчета молекул в программном

комплексе HyperChem 8.0² (Hypercube Inc., США). Оптимизацию геометрии молекул проводили с помощью метода молекулярной механики ММ+,

² HyperChem Professional 8.0. <http://www.hypercubeusa.com/>. Дата обращения 25.02.2025 г. / Accessed February 25, 2025.

а затем с помощью полуэмпирического метода РМЗ (Parameterized Model revision 3) получали диаграммы энергетических уровней, нижней вакантной молекулярной орбитали (НВМО) и высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО), а также термодинамические параметры — энтальпию, энтропию и теплоемкость соединений. С помощью сравнения формы и энергий возбуждения ($\Delta E_{\text{возб}}$) указанных граничных молекулярных орбиталей можно сделать вывод о нуклеофильности или электрофильности изучаемых молекул. Также проводили расчет характеристик системы изучаемых молекул совместно с бутадиен-нитрильным каучуком для оценки их совместимости по изменению полных энергий системы и индивидуальных веществ.

Вулканизацию резин изучали методом безроторной вулканометрии на реометре MonTech MDR 3000 Professional (MonTech, Германия) при температуре 150°C по ГОСТ Р 54547-2011³. С помощью этого реометра определяли общую плотность сшивки (v_{tot}) образцов вулканизированной резины в условиях сдвиговых деформаций при 100°C по данным изменения модуля накоплений в зависимости от деформации сдвига в соответствии со стандартом ASTM D6601-02⁴ и методикой, описанной в работе [15]. В этом случае определяют взаимосвязь показателя v_{tot} с равновесным динамическим модулем в соответствии с кинетической теорией эластичности резины [16] по уравнению (1):

$$v_{\text{tot}} = \frac{G_{\infty}}{3RT}, \quad (1)$$

где v_{tot} — общая плотность сшивки, моль/см³; G_{∞} — равновесный динамический модуль, Па; R — абсолютная газовая постоянная ($R = 8.314$ Дж/моль·К), T — температура испытания (373.15 К).

Исследование динамических характеристик вулканизированных резин проводили в соответствии с ASTM D6601-02 и ASTM D5992-96⁵ с помощью реометра MonTech MDR 3000 Professional в режиме

работы Dynamic Moving Die Rheometer. Условия проведения динамических испытаний были выбраны из рекомендованных стандартом: температура 100°C, частота колебаний 10 Гц. Также оценивалось изменение динамических модулей после термоокислительного старения при 90°C в течение 72 ч в термошкафу. В этом случае к шифру добавляли соответствующую температуру, например, шифр **PO90**.

Физико-механические характеристики вулканизированных резин оценивали в соответствии с ГОСТ 270-75⁶. Эффективность исследуемых противостарителей к термоокислительному старению определяли по ГОСТ 9.024-74⁷ при температуре 100°C в течение 72 ч.

Инфракрасные (ИК) спектры образцов получены на ИК-Фурье спектрометре ФТ-801 (НПФ «СИМЕКС», Россия) методом нарушенного полного внутреннего отражения на кристалле ZnSe в диапазоне длин волн $\lambda = 550\text{--}4000$ см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчеты мочевины и их *S*- и *Se*-содержащих аналогов полуэмпирическим методом РМЗ в сравнении со стандартными соединениями, используемыми для ускорения вулканизации и в качестве антиоксидантов, представлены в табл. 1 и 2.

Из полученных значений энергий молекулярной орбитали НВМО определили энергии сродства к электрону, которые связаны по теории функционала плотности, а также такие параметры, как дипольный момент, распределение зарядов и электронной плотности на аминных группах. Значения параметров позволяют предположить наличие реакционных центров синтезированных соединений. Указанные параметры представляют интерес, поскольку известно, что при термоокислительном старении бутадиен-нитрильный каучук вулканизуется из-за неспаренной пары электронов на атоме азота. Вместе

³ ГОСТ Р 54547-2011. Национальный стандарт Российской Федерации. Смеси резиновые. Определение вулканизационных характеристик с использованием безроторных реометров. М.: Стандартинформ; 2018. [GOST R 54547-2011. National Standard of the Russian Federation. Rubber compounds. Measurement of vulcanization characteristics using rotorless cure meters. Moscow: Standartinform; 2018.]

⁴ ASTM D6601-02. Standard Test Method for Rubber Properties—Measurement of Cure and After-Cure Dynamic Properties Using a Rotorless Shear Rheometer. <https://www.astm.org/d6601-02.html>. DOI: 10.1520/D6601-02. Дата обращения 25.02.2025 г. / Accessed February 25, 2025.

⁵ ASTM D5992-96(2018). Standard Guide for Dynamic Testing of Vulcanized Rubber and Rubber-Like Materials Using Vibratory Methods. <https://www.astm.org/d5992-96r18.html>. DOI: 10.1520/D5992-96R18. Дата обращения 25.02.2025 г. / Accessed February 25, 2025.

⁶ ГОСТ 270-75. Межгосударственный стандарт. Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении. М.: ИПК Издательство стандартов; 1978 г. [GOST 270-75. Interstate Standard. Rubber. Method of the determination elastic and tensile stress-strain properties. Moscow: IPK Izdatelstvo standartov; 1978.]

⁷ ГОСТ 9.024-74. Государственный стандарт Союза СССР. Единая система защиты от коррозии и старения. Резины. Методы испытаний на стойкость к термическому старению. М.: Издательство стандартов; 1986 г. [GOST 9.024-74. State Standard of the USSR. Unified system of corrosion and ageing protection. Rubbers. Methods of heat ageing stability determination. Moscow: Izdatelstvo standartov; 1986.]

с тем, варьируя функциональные группы в молекуле мочевины для получения *S*- и *Se*-содержащих аналогов, имеющих одинаковое количество электронов на внешних энергетических уровнях (*ns2*, *np4*) и отличающихся энергией уровней, можно влиять на подвижность атомов водорода у аминогруппы.

Отметим, что для противостарителей и антиозонантов (Агидол-2 и *IPPD*) значение энергии сродства к электрону положительно, т.е. присоединение электрона сопровождается выделением энергии, в то время как ускоритель вулканизации *CBS* демонстрирует отрицательное значение. Можно предположить, что

Таблица 1. Результаты квантово-химического расчета энтальпии *H*, энтропии *S*, теплоемкости *C_p*, а также энергий молекулярной орбитали НВМО и ВЗМО молекул *

Table 1. Results of quantum-chemical calculation of the enthalpy *H*, entropy *S*, heat capacity *C_p*, and energies of molecular orbitals HOMO and LUMO of molecules*

Соединение Compound	<i>H</i> , кДж/моль <i>H</i> , kJ/mol	<i>S</i> ²⁹⁸ , кДж/(моль·К) <i>S</i> ²⁹⁸ , kJ/(mol·K)	<i>C_p</i> , кДж/(моль·К) <i>C_p</i> , kJ/(mol·K)	НВМО, эВ LUMO, eV	ВЗМО, эВ HOMO, eV	$\Delta E_{\text{возб}}$, эВ ΔE_{exc} , eV	Дипольный момент <i>D</i> Dipole moment <i>D</i>	Заряд атома азота Nitrogen atom charge
БНКС-28 АН BNKS-28 AN	284.8	0.9823	0.4959	0.664	−9.657	10.32	—	−0.077
Мочевина Urea	−171.7	0.2724	0.0586	1.061	−9.618	10.68	4.071	−0.017
<i>O</i>	67.2	0.4676	0.2026	0.051	−8.921	8.97	2.512	0.045
<i>S</i>	344.3	0.5526	0.2872	−1.115	−8.614	7.49	4.376	0.189
<i>Se</i>	158.0	0.4631	0.2095	−1.365	−8.234	6.86	4.493	0.277
<i>IPPD</i>	148.9	0.5122	0.2473	0.224	−8.179	8.40	2.116	0.031
Агидол-2 Agidol-2	−278.0	0.4945	0.2583	0.397	−8.723	9.12	1.425	—
<i>CBS</i>	143.5	0.5152	0.2440	−0.878	−8.911	8.03	2.025	−0.105

* ВЗМО — высшая занятая молекулярная орбиталь; НВМО — нижняя вакантная молекулярная орбиталь; разница их энергий ($\Delta E_{\text{возб}} = E_{\text{НВМО}} - E_{\text{ВЗМО}}$).

* HOMO is the highest occupied molecular orbital, LUMO is the lowest unoccupied molecular orbital, and $\Delta E_{\text{exc}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ is the difference of the energies of the orbitals; BNKS-28 AN is synthetic nitrile butadiene rubber.

Таблица 2. Оценка изменения полной энергии систем каучук–исследуемое соединение

Table 2. Estimation of changes in the total energy of rubber–compound systems

Соединение Compound	<i>E</i> , кДж/моль <i>E</i> , kJ/mol	<i>E</i> _{БНК} кДж/моль <i>E</i> _{NBR} , kJ/mol	<i>E</i> _{системы} кДж/моль <i>E</i> _{system} , kJ/mol	ΔE , кДж/моль ΔE , kJ/mol	Растворимость соединения в каучуке Solubility of compound in rubber
<i>O</i>	−226352	−385474	−643961	−32134.8	Растворимо Soluble
<i>S</i>	−244968	−385474	−633457	−3014.7	Растворимо Soluble
<i>Se</i>	−257781	−385474	−646345	−3089.71	Растворимо Soluble
<i>IPPD</i>	−229879	−385474	−618360	−3006.74	Растворимо Soluble

Примечание: *E* — расчетные значения энергии индивидуальных исследуемых соединений; *E*_{БНК} — расчетные значения энергии бутадиен-нитрильного каучука; *E*_{системы} — расчетные значения энергии смеси бутадиен-нитрильного каучука с исследуемыми соединениями в боксе, имитирующем объем каучука; $\Delta E = E + E_{\text{БНК}} - E_{\text{системы}}$.

Note: *E* are the calculated energies of individual compounds under study; *E*_{NBR} are the calculated energies of nitrile butadiene rubber; *E*_{system} are the calculated energies of mixtures of nitrile butadiene rubber with compounds under study in a box simulating the volume of rubber; $\Delta E = E + E_{\text{NBR}} - E_{\text{system}}$.

соединения **S** и **Se**, для которых значения энергий равны -1.115 и -1.365 эВ соответственно, будут ускорять вулканизацию, при этом последний — в большей степени. Кроме того, данные соединения могут иметь мезомерные канонические тио- и селеноамидные формы, несущие отрицательный заряд на атоме серы и положительный на атомах азота амидинового фрагмента. В свою очередь, атомы серы/селена являются сильными нуклеофильными центрами, в результате чего указанные соединения могут выступать донорами серы/селена, выступающими в качестве сшивающего агента [17]. В тоже время соединение под шифром **O** имеет энергию сродства к электрону, равную 0.051 эВ, и не проявляет свойства нуклеофила, а следовательно, не будет вступать в реакцию с нитрильной группой. Из электронной структуры видно (рис. 1), что данное соединение имеет не поделенную электронную пару, препятствующую реакции с нитрильной группой. Однако в процессе нагрева с серой такой донор электронной пары может реагировать с ней с образованием тиомочевины, что оказывает влияние на скорость вулканизации.

Расчет модели системы каучук–исследуемая молекула начинается с нахождения состояния

с минимальной потенциальной энергией, которому обычно соответствует равновесная геометрия расположения атомов. На рис. 2 приведены результаты расчета минимальных энергий исследуемых соединений в сравнении со стандартным антиоксидантом **IPPD** методами молекулярной динамики.

Нахождение распределения электронной плотности в молекулах и силовых констант связей позволяет рассчитать различные физико-химические параметры системы каучук–исследуемая молекула. Из рис. 2, показывающего изменение кинетической и потенциальной энергии во времени для исследуемых соединений в среде каучука БНКС, видно, что значения изменения потенциальной энергии соединения под шифром **O** имеют схожую величину со стандартно применяемым противостарителем **IPPD**. Замена гетероатома на серу и селен в соединениях приводит к снижению данного параметра. Прежде всего отметим то, что высокомолекулярные соединения обладают ограниченной молекулярной подвижностью. Образование переходного комплекса сопровождается перегибридизацией атомов углерода основной цепи каучука из sp^3 в sp^2 -гибридное состояние, которое лимитируется структурной релаксацией. Более высокие

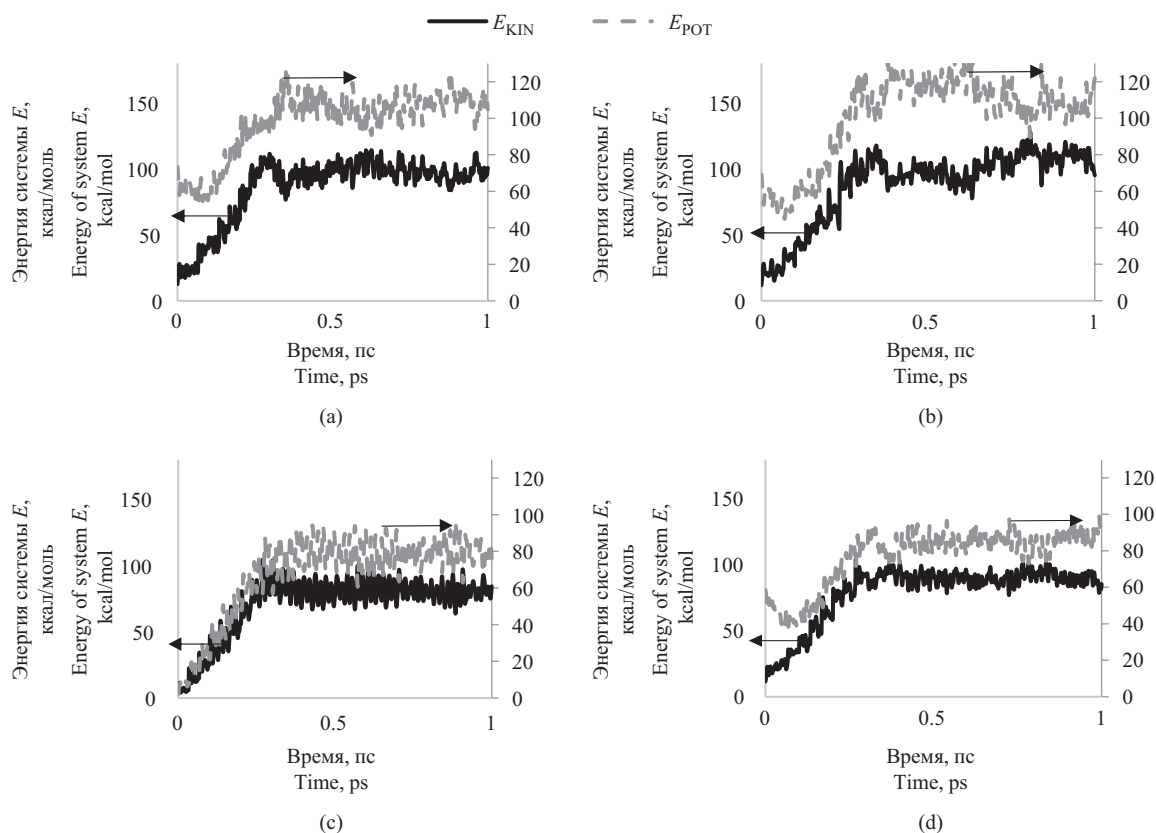


Рис. 2. Расчетные значения минимальных энергий (E_{KIN} — кинетическая энергия и E_{POT} — потенциальная энергия) стандартного антиоксиданта **IPPD** (а), мочевины **O** (б), серосодержащего **S** (в) и селенсодержащего **Se** (д) аналога в каучуке

Fig. 2. Calculated minimum values of kinetic energy E_{KIN} and potential energy E_{POT} of (a) the standard antioxidant **IPPD**, (b) urea **O**, and (c) sulfur-containing **S** and (d) selenium-containing **Se** analogs in rubber

значения потенциальной энергии показывают, что за время реакции окисления кислородом при высоких температурах не успевает образоваться активированный комплекс энергетически выгодного, оптимального строения. В связи с этим, от соединения под шифром **O** можно ожидать проявление свойств антиоксиданта, препятствующего термоокислительной деструкции макромолекул, но не препятствующего структурированию каучука по нитрильным группам.

Изменения энергии системы и индивидуальных веществ показало, что отрицательные значения энергии предполагают возможность процесса самоорганизации системы полимер–исследуемое соединение и, как следствие, их совместимость.

Результаты влияния мочевины и их **S**- и **Se**-содержащих аналогов при температуре 150°C на структурирование каучука БНКС-28 АН без вулканизирующей группы и для резиновых смесей, вулканизованных стандартной серной системой, представлено на рис. 3.

Из зависимостей рис. 3а можно увидеть, что соединение типа **Se** приводит к структурированию бутадиен-нитрильного каучука (образец **KSe**) даже в отсутствии сшивающего агента. В несколько меньшей степени наблюдается увеличение крутящего момента и при введении в каучук **S**-содержащего аналога мочевины.

Поскольку наличие ускорителя вулканизации **CBS** может приводить к протеканию побочных реакций при вулканизации резин, содержащих олигомерный ненасыщенный поликетон, как было показано в работе [18], нами было оценено влияние мочевины и ее **S**- и **Se**-содержащих аналогов на вулканизацию. При введении синтезированных продуктов в резиновые смеси, содержащие вулканизирующую систему

(рис. 3б), было отмечено, что указанные выше **S**- и **Se**-аналоги мочевины (в составе образцов **PS** и **PSe**) приводили к снижению параметра «время до начала вулканизации» с 6 до 3 и 2 мин соответственно. Кроме того, значения максимального крутящего момента вулканизатов увеличилось с 8 до 10 дН·м для обеих добавок. В этой связи отметим, что данные соединения выступают в качестве соагентов вулканизации при формировании структуры эластомеров.

Для соединения типа **O** нами был отмечен обратный эффект. Использование данного соединения совместно с вулканизирующей системой **CBS**–сера привело к увеличению времени подвулканизации резин с 6 до 15 мин и к снижению крутящего момента и скорости вулканизации в целом. Экспериментальные данные вулканизации подтверждают предположения, основанные на данных квантово-химического расчета в HyperChem 8.0.

На рис. 4 представлены физико-механические характеристики вулканизованных резин и их изменение после старения при 100°C в течение 72 ч.

Результаты оценки показателей «условная прочность при растяжении» и «относительное удлинение при разрыве» (рис. 4а и 4б) и их изменение после старения показывают, что введение **S** и **Se**-содержащих аналогов мочевины повышают прочность при разрыве резин. Введение соединения **O**-типа оказывает незначительное влияние на данный параметр. Однако во всех случаях изменение условной прочности при растяжении меняло знак, а в случае резин, содержащих соединение **O**-типа, данный показатель изменялся в меньшей степени. Вероятно, введенные добавки смещали процесс в сторону деструкции макромолекул, препятствуя сшиванию по нитрильным группам

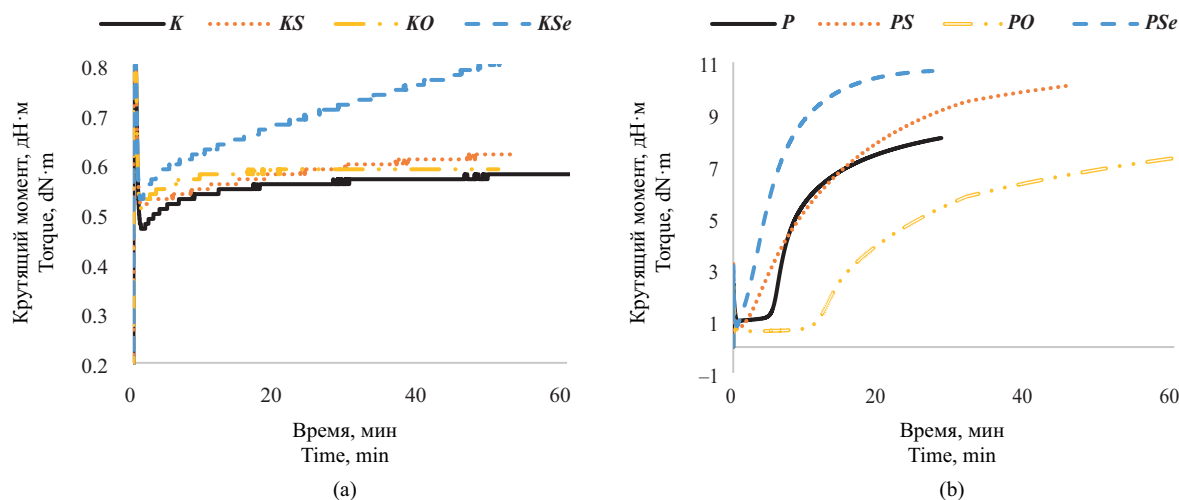


Рис. 3. Зависимость изменения крутящего момента от времени для каучука БНКС-28 АН с исследуемыми аналогами мочевины: (а) без вулканизирующей системы; (б) с вулканизирующей системой **CBS**–сера

Fig. 3. Torque versus time for BNKS-28 AN rubber with the urea analogs under study (a) without a vulcanizing system and (b) with the **CBS**–sulfur vulcanizing system

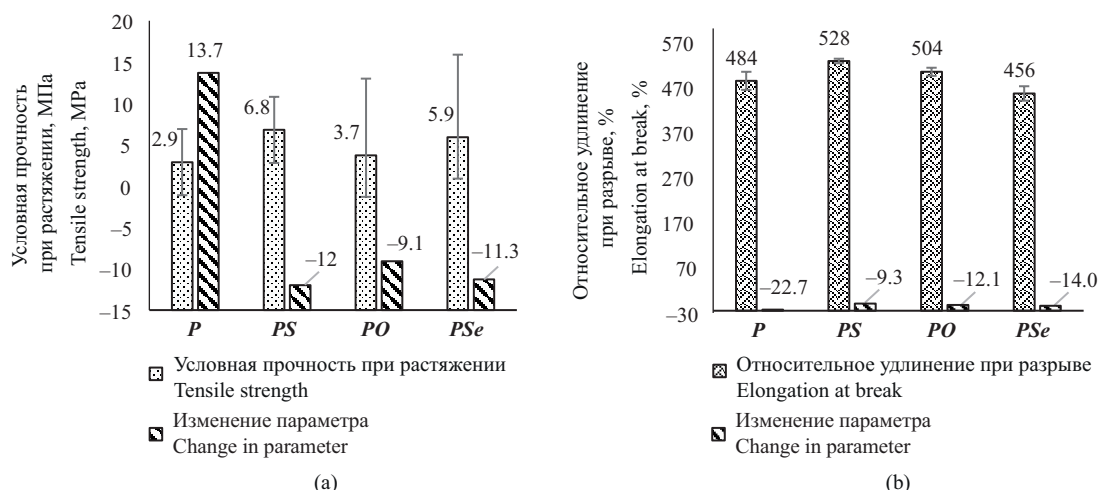


Рис. 4. Влияние исследуемых аналогов мочевины на условную прочность при растяжении (а) и относительное удлинение при разрыве (б) и их изменение после термоокислительного старения при температуре 100°C в течение 72 ч

Fig. 4. Effect of the studied urea analogs on (a) engineering tensile strength and (b) relative elongation at break and their changes after thermo-oxidative aging at 100°C for 72 h

каучука. Изменение относительного удлинения при разрыве после старения несколько снижалось для резин, содержащих исследуемые соединения.

Для полученных смесей каучука с мочевиной и ее *S*- и *Se*-содержащими аналогами, а также резин на их основе, были оценены изменения модуля накоплений G' и модуля потерь G'' . На рис. 5 представлено влияние мочевины и ее *S*- и *Se*-содержащих аналогов на изменение модулей накоплений и потерь каучука (оцениваются в соответствии с ASTM D6601-02) после его выдержки в пресс-формах реометра при температуре 150°C в течение 4 ч.

Из рис. 5 видно, что длительное воздействие повышенной температуры на каучук БНКС-28 АН (150°C в течение 4 ч) приводит к значительному росту модуля накоплений и модуля потерь в результате сшивания по нитрильным группам

каучука (см. рис. 6). Содержание в каучуке *S*, *Se* и *O* замедляет данный процесс, что видно по несколько сниженным значениям модулей накопления и потерь. При этом общая плотность сшивки после выдержки при указанной выше температуре изменяется на 18% для БНКС-28 АН и 8% в случае использования соединения под шифром *O* (см. табл. 3). Важно отметить, что общая плотность сшивки (v_{tot}) является суммой значений физической плотности сшивки (v_{ph}) и химической плотности сшивки (v_{ch}), а ее первичное значение, оцененное для несшитого каучука, определяется физическими переплетениями макромолекул. Выдержка каучука БНКС-28 АН при 150°C приводит к протеканию процессов деструкции макромолекул каучука и их сшивки по нитрильным группам, причем последний из указанных процессов является

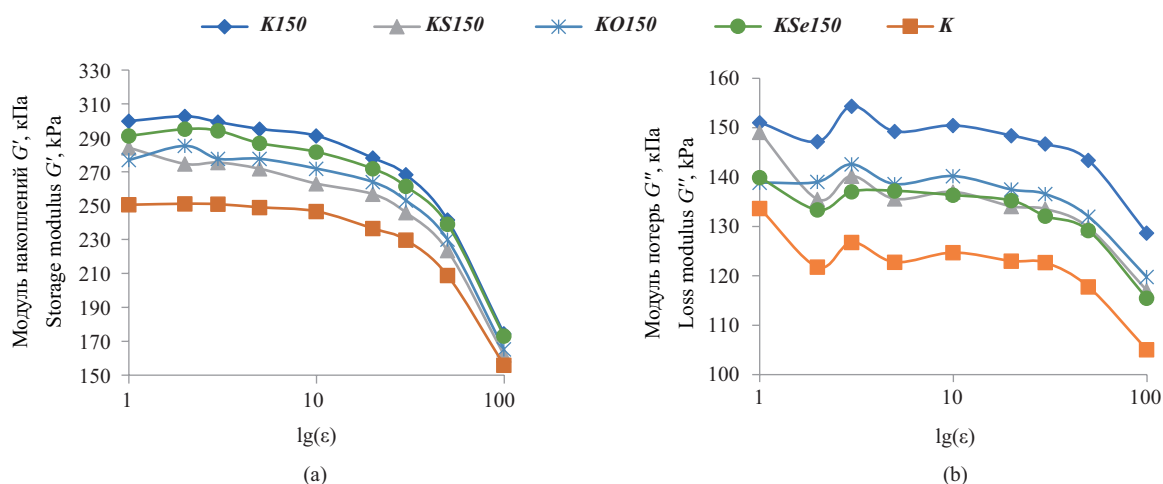


Рис. 5. Зависимость изменения модуля накоплений G' (а) и потерь G'' (б) от логарифма деформации сдвига

Fig. 5. (a) Storage modulus G' and (b) loss modulus G'' versus logarithm ϵ of shear strain

Таблица 3. Влияние исследуемых соединений на значения общей плотности сшивки ν_{tot} резин и каучука до и после выдержки при повышенных температурах

Table 3. Effect of the studied compounds on the total crosslink density ν_{tot} in rubbers and elastomers before and after exposure to elevated temperatures

Выдержка резиновых смесей при температуре 150°C в течение 4 ч Exposure of rubber compounds to 150°C for 4 h				
Шифр резиновой смеси Rubber compound	<i>K150</i>	<i>KO150</i>	<i>KS150</i>	<i>KSe150</i>
$\nu_{\text{tot}} \cdot 10^{-3}$, моль/см ³ $\nu_{\text{tot}} \cdot 10^{-3}$, mol/cm ³	0.33	0.30	0.30	0.32
Шифр резины Rubber	<i>P</i>	<i>PO</i>	<i>PS</i>	<i>PSe</i>
$\nu_{\text{tot}} \cdot 10^{-3}$, моль/см ³ $\nu_{\text{tot}} \cdot 10^{-3}$, mol/cm ³	0.87	0.81	0.95	0.94
Старение резин при температуре 90°C в течение 72 ч Aging of rubbers at 90°C for 72 h				
Шифр резины Rubber	<i>P90</i>	<i>PO90</i>	<i>PS90</i>	<i>PSe90</i>
$\nu_{\text{tot}} \cdot 10^{-3}$, моль/см ³ $\nu_{\text{tot}} \cdot 10^{-3}$, mol/cm ³	1.16	1.02	1.20	1.22

Примечание: значение общей плотности сшивки для вальцованного каучука марки БНКС-28 АН составляет $0.28 \cdot 10^{-3}$ моль/см³.

Note: the total crosslink density of rolled BNKS-28 AN rubber is $0.28 \cdot 10^{-3}$ mol/cm³.

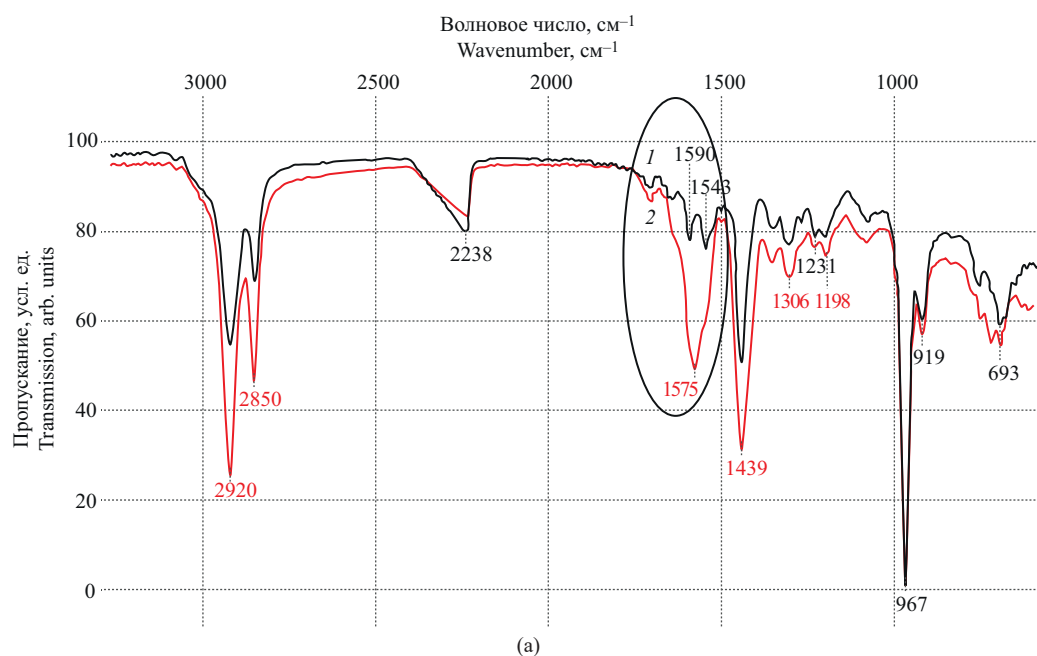


Рис. 6. ИК-спектры Фурье каучука до (1, черный) и после (2, красный) старения, содержащего (а) 1-(3-хлорфенил)-3-фенил мочевины (*KO* и *KO150*), (б) 1-(3-хлорфенил)-3-фенил тиомочевину (*KS* и *KS150*) и (с) 1-(3-фторфенил)-3-фенил селеномочевину (*KSe* и *KSe150*)

Fig. 6. Fourier-transform IR spectra before (1, black) and after (2, red) aging of rubbers containing (a) 1-(3-chlorophenyl)-3-phenylurea (*KO* and *KO150*), (b) 1-(3-chlorophenyl)-3-phenylthiourea (*KS* and *KS150*), and (c) 1-(3-fluorophenyl)-3-phenylselenourea (*KSe* and *KSe150*)

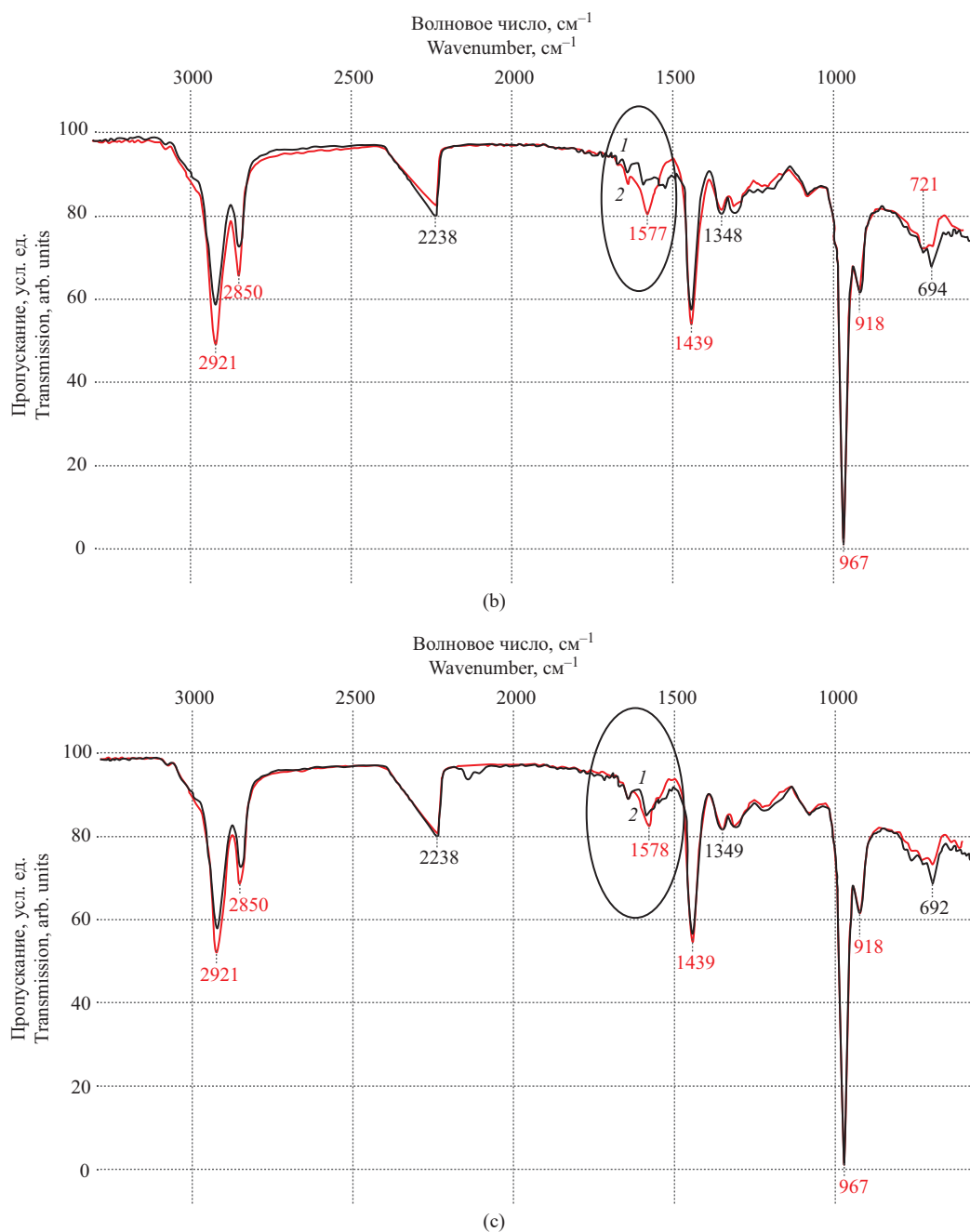


Рис. 6. ИК-спектры Фурье каучука до (1, черный) и после (2, красный) старения, содержащего (а) 1-(3-хлорфенил)-3-фенил мочевины (*KO* и *KO150*), (б) 1-(3-хлорфенил)-3-фенил тиомочевину (*KS* и *KS150*) и (с) 1-(3-фторфенил)-3-фенил селеномочевину (*KSe* и *KSe150*)

Fig. 6. Fourier-transform IR spectra before (1, black) and after (2, red) aging of rubbers containing (a) 1-(3-chlorophenyl)-3-phenylurea (*KO* and *KO150*), (b) 1-(3-chlorophenyl)-3-phenylthiourea (*KS* and *KS150*), and (c) 1-(3-fluorophenyl)-3-phenylselenourea (*KSe* and *KSe150*)

преобладающим. В результате структурирования макромолекул каучук терял способность к растворению в толуоле и хлороформе, что не позволило оценить изменение значений характеристической вязкости. При этом на ИК-спектрах Фурье (рис. 6) отмечен значительный рост полосы спектра в области $1575\text{--}1590\text{ см}^{-1}$, отвечающей за образование сшивки типа $\text{C}=\text{N}-\text{C}$.

Несмотря на незначительное изменение степени сшивания для каучука с мочевиной после выдержки при повышенной температуре (*KO150*), полоса пропускания 1592 см^{-1} (группа $\text{C}=\text{N}-\text{C}$) демонстрировала значительное увеличение. Одновременно с этим происходило уменьшение полосы нитрильной группы каучука в области (2250 см^{-1}). При использовании *S*-аналога мочевины увеличение полосы пропускания

1592 cm^{-1} (группа $\text{C}=\text{N}-\text{C}$) и уменьшение полосы нитрильной группы каучука в области (2250 cm^{-1}) проявлялось в меньшей степени. В случае же использования *Se*-аналога мочевины в резинах на основе бутадиен-нитрильного каучука, химическая сшивка его макромолекул, вероятно, обусловлена проявлением способности указанного выше соединения выступать в качестве донора сшивающих агентов, а не образованием $\text{C}=\text{N}-\text{C}$ сшивки по нитрильным группам.

Аналогично изменение динамических свойств до и после старения при температуре 90°C в течение

72 ч проводилось для резин, содержащих вулканизирующую группу *CBS*-серы (рис. 7 и 8).

Следует отметить, что резины, содержащие *S* и *Se*-аналоги мочевины, демонстрируют значительное увеличение модуля накоплений ненаполненных резин (рис. 7). Для резины под шифром *PO* значение модуля практически не изменилось. После термоокислительного старения резин отмечено увеличение модуля накоплений для всех резин (рис. 7b). Отметим, что при наличии вулканизирующей группы *S*- и *Se*-содержащие аналоги

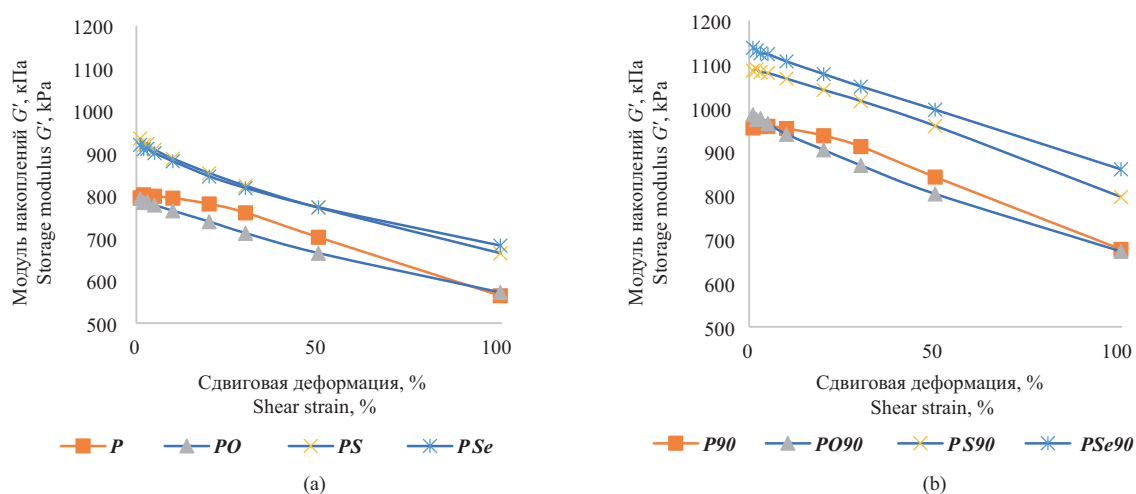


Рис. 7. Зависимость изменения модуля накоплений G' резин (*P* и *P90*), содержащих 1-(3-хлорфенил)-3-фенил мочевины (*PO* и *PO90*), 1-(3-хлорфенил)-3-фенил тиомочевину (*PS* и *PS90*) и 1-(3-фторфенил)-3-фенил селеномочевину (*PSe* и *PSe90*), (a) исходных и (b) после старения при температуре 90°C в течение 72 ч

Fig. 7. Storage moduli G' (a) before and (b) after aging at 90°C for 72 h of the unfilled rubbers (*P* and *P90*) and rubbers containing 1-(3-chlorophenyl)-3-phenylurea (*PO* and *PO90*), 1-(3-chlorophenyl)-3-phenylthiourea (*PS* and *PC90*), and 1-(3-fluorophenyl)-3-phenylselenourea (*PSe* and *PSe90*)

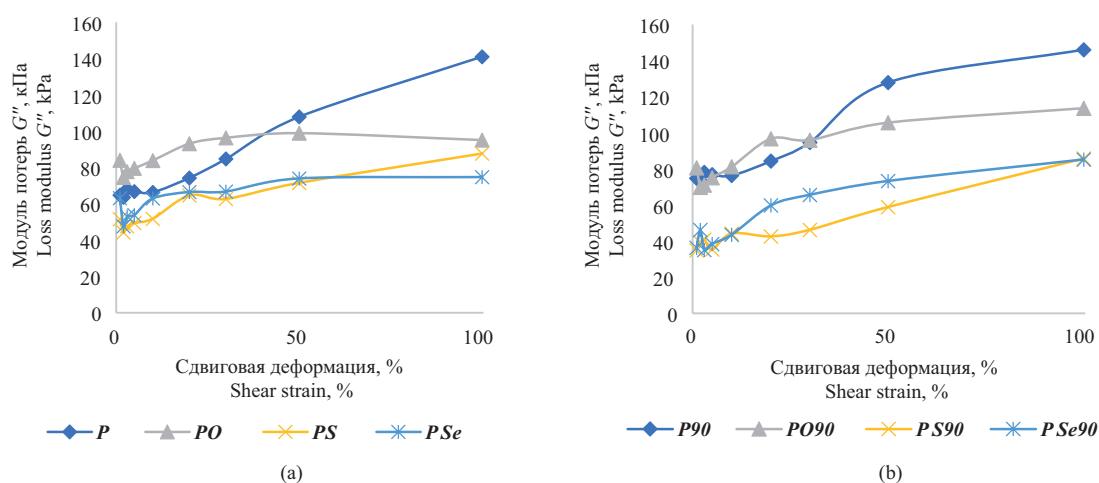


Рис. 8. Зависимость изменения модуля потерь G'' резин (*P* и *P90*), содержащих 1-(3-хлорфенил)-3-фенил мочевины (*PO* и *PO90*), 1-(3-хлорфенил)-3-фенил тиомочевину (*PS* и *PS90*) и 1-(3-фторфенил)-3-фенил селеномочевину (*PSe* и *PSe90*), (a) исходных и (b) после старения при температуре 90°C в течение 72 ч

Fig. 8. Loss moduli G'' (a) before and (b) after aging at 90°C for 72 h of the unfilled rubbers (*P* and *P90*) and the rubbers containing 1-(3-chlorophenyl)-3-phenylurea (*PO* and *PO90*), 1-(3-chlorophenyl)-3-phenylthiourea (*PS* and *PC90*), and 1-(3-fluorophenyl)-3-phenylselenourea (*PSe* and *PSe90*)

мочевины в значительной степени увеличивают модуль накоплений.

Изменение модуля потерь от деформации сдвига показаны на рис. 8.

Графические зависимости, представленные на рис. 8а, указывают на увеличение составляющей комплексного модуля, отвечающей за рассеивание механической энергии в тепловую. Введение мочевины и ее *S*- и *Se*-содержащих аналогов приводит к снижению диссипации механической энергии в тепловую за счет более высокой общей плотности сшивания, которая увеличивается от $0.87 \cdot 10^{-3}$ моль/см³ для резин БНКС-28 без добавок до $0.94 \cdot 10^{-3}$ моль/см³ для *S* и *Se*-содержащих аналогов. Значения модуля потерь после термоокислительного старения (рис. 8б) также в большей степени увеличиваются для резин под шифром *PO90*. При этом общая плотность сшивки после термоокислительного старения резин изменяется: 33%, 23%, 25% и 29% для резин под шифрами *P90*, *PO*, *PS90* и *PSe90* соответственно. Это демонстрирует некоторый стабилизирующий эффект применяемых соединений мочевины. Однако механизм защитного действия разный, на что указывают ИК-Фурье спектры (рис. 9).

Так же, как и в случае с каучуком, на ИК-спектрах отмечается увеличение полосы пропускания

в области 1590–1595 см⁻¹. Однако для резин, содержащих селен (*PSe90*), после старения не наблюдается появления пика в указанной области, а для аналога, содержащего серу, данный пик имеет не столь значимое увеличение.

Сопоставляя полученные расчетные данные значений энергии сродства к электрону для мочевины и ее *S* и *Se*-содержащих аналогов (табл. 1) со значениями общей плотности сшивки соответствующих резин (табл. 3), отметим их похожее поведение. А именно, снижение энергии сродства к электрону исследуемых соединений в ряду от 0.051 и –1.115 до –1.365 эВ (для *O*, *S* и *Se*) приводит к увеличению общей плотности сшивки соответствующих образцов резин *PO*, *PS* и *PSe* от 23% и 25% до 29% соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В исследовании получено, что 1-(3-хлорфенил)-3-фенил мочевины, 1-(3-хлорфенил)-3-фенил тиомочевины и 1-(3-фторфенил)-3-фенил селеномочевины проявляют активность в качестве ускорителей вулканизации и термостабилизаторов резин. Обнаружено, что значения энергии сродства к электрону и ее знак, полученные с применением

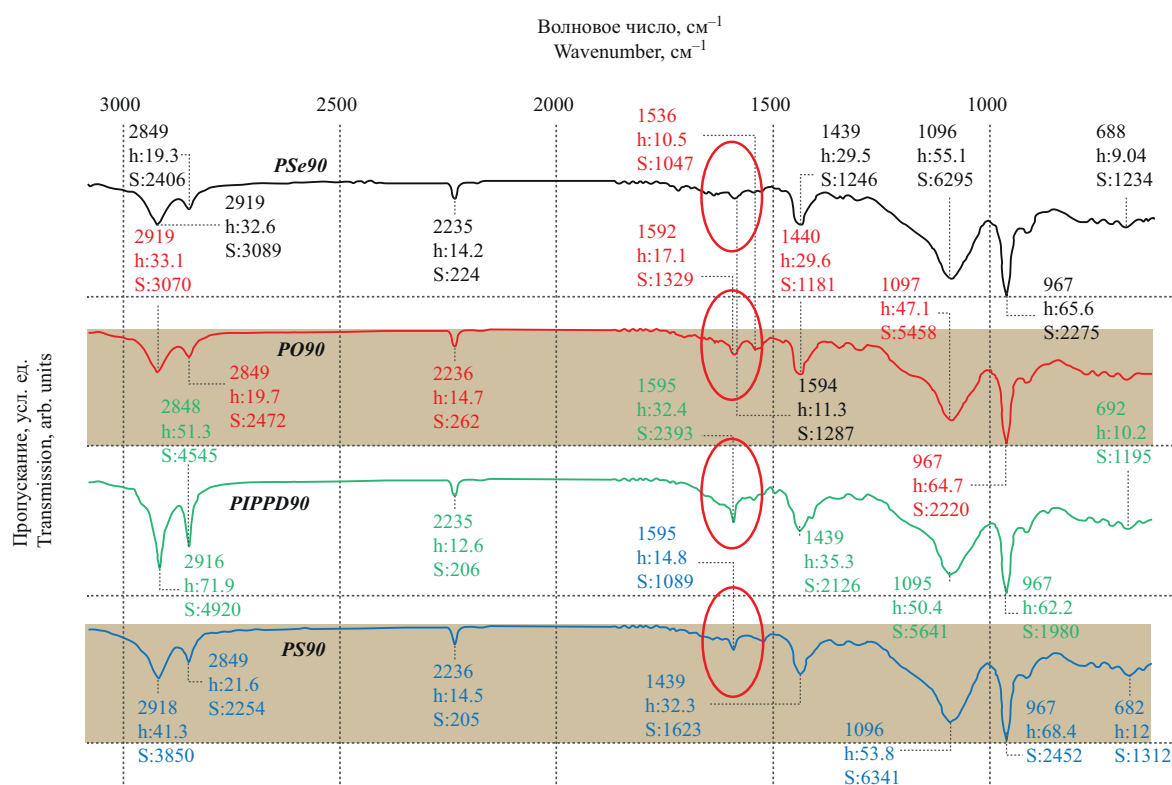


Рис. 9. ИК-Фурье спектры резин на основе каучука БНКС-28 АН после старения

Fig. 9. Fourier-transform IR spectra of rubber based on BNKS-28 AN after thermo-oxidative aging

квантово-химического расчета, позволяют прогнозировать возможность использования отдельных молекул в качестве ускорителей процесса вулканизации. При этом при отрицательном индексе числа и росте его значения по модулю увеличивается скорость вулканизации в главном периоде и снижается время до начала вулканизации. Например, при изменении энергии сродства к электрону от 0.051 (мочевина) до -1.115 (тиомочевина) и -1.365 эВ (селеномочевина), время до начала вулканизации изменяется от 15 до 3 и 2 мин соответственно. В случае использования селеномочевины по результатам ИК-спектроскопии также не наблюдается циклизации нитрильных групп каучука. В результате термоокислительного старения резин на основе каучука БНКС-28 АН без стабилизатора, с 1-(3-хлорфенил)-3-фенил мочевиной, 1-(3-хлорфенил)-3-фенил тиомочевиной и 1-(3-фторфенил)-3-фенил селеномочевиной значение общей плотности сшивки изменяется в ряду 33%, 23%, 25% и 29% соответственно. В свою очередь, изменение прочности при растяжении после термоокислительного старения составляет +13%, -9% , -12% и -11.3% для образцов резин под шифрами *P*, *PO*, *PS* и *PSe* соответственно. В этой связи отметим, что применение 1-(3-хлорфенил)-3-фенил мочевины несколько улучшает стабильность резин при термоокислительном старении, а 1-(3-хлорфенил)-3-фенил тиомочевина и 1-(3-фторфенил)-3-фенил селеномочевина не ухудшают данный показатель при введении в резиновую смесь.

Благодарности

Исследование выполнено за счет средств программы развития ВолгГТУ «Приоритет 2030», в рамках научного проекта № 1/656-24.

Acknowledgments

The work was supported by the Volgograd State Technical University, the development program of “Priority 2030”, the scientific project No. 1/656-24.

Вклад авторов

Е.С. Бочкарёв — разработка концепции исследования, планирование и выполнение экспериментальных исследований, обработка полученных данных, подготовка полученных данных к публикации.

Д.М. Заправдина — разработка концепции исследования, планирование и выполнение экспериментальных исследований, обработка полученных данных, подготовка полученных данных к публикации.

Я.П. Кузнецов — выполнение эксперимента, анализ, обработка данных.

Ю.М. Мкртчян — проведение ИК-исследований.

В.В. Бурмистров — разработка концепции исследования, постановка эксперимента, обсуждение и анализ результатов, написание текста статьи.

М.А. Ваниев — консультация при проведении отдельных этапов исследования, научное редактирование работы.

Authors' contributions

E.S. Bochkarev — design of the research concept, planning and conducting experimental studies, processing the data obtained, preparation of the data obtained for publication.

D.M. Zapravdina — design of the research concept, planning and conducting experimental studies, processing the data obtained, preparation of the data obtained for publication.

Ya.P. Kuznetsov — conducting the experiment, data processing, and analysis of the results.

I.M. Mkrtchian — conducting IR research.

V.V. Burmistrov — design of the research concept, development of the experiment, discussion and analysis of the results, writing the text of the article.

M.A. Vaniev — consultation on conducting individual stages of the study, scientific editing.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гайдадин А.Н., Петрюк И.П., Костерин Д.В. Оценка кинетических параметров высокотемпературного старения резин на основе этиленпропиленового каучука. Вестник Казанского технологического университета. 2014;17(1):169–171.
2. Khankishiyeva R.F. The improvement of physical and mechanical properties of sealers based on nitrile-butadiene rubber and combination of nano-metal oxides. *SOCAR Proceedings*. 2020;3:174–182. <https://doi.org/10.5510/OGP20200300459>
3. Дорофеев А.Н., Земский Д.Н. Оксипропилированные ароматические диамины – стабилизаторы шинных резин. *Каучук и резина*. 2016;5:30–33.
4. Ахмадуллин Р.М., Каримов И.А., Ахметшин И.Ф., Котырев Е.А., Алиманов Д.В., Наделяев К.Л. Исследование стабилизирующей эффективности термостабилизаторов бисфенол-5 и вулканокс ВКФ при производстве бутадиен-нитрильного каучука. *Каучук и резина*. 2017;76(4):210–213.

REFERENCES

1. Gaidadin A.N., Petryuk I.P., Kosterin D.V. Evaluation of kinetic parameters of high-temperature aging of rubbers based on ethylene-propylene rubber. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of the Kazan Technological University*. 2014;17(1):169–171 (in Russ).
2. Khankishiyeva R.F. The improvement of physical and mechanical properties of sealers based on nitrile-butadiene rubber and combination of nano-metal oxides. *SOCAR Proceedings*. 2020;3:174–182. <https://doi.org/10.5510/OGP20200300459>
3. Dorofeev A.N., Zemskii D.N. New stabilizers based on *p*-phenylene diamine for tire rubbers. *Kauchuk i Rezina*. 2016;5:30–33 (in Russ).
4. Akhmadullin R.M., Karimov I.A., Akhmetshin I.F., Kotyrev E.A., Alimanov D.V., Nadelyaev K.L. Study of the stabilizing efficiency of thermal stabilizers bisphenol-5 and vulcanox BKF at production of butadiene acrylonitrile rubber. *Kauchuk i Rezina*. 2017;76(4):210–213 (in Russ).

5. Чиркова Ю.Н., Дорофеев А.Н., Гайфетдинов Р.Р. Влияние стабилизаторов класса *N*-фенил, *N'*-оксиалкил-*p*-фенилендиамин на стойкость резин к термоокислительному и озонному старению. *Вестник Технологического университета*. 2018;21(3):98–102.
6. Мартынова Ю.З., Хайруллина В.Р., Насретдинова Р.Н., Гарифуллина Г.Г., Мищукова Д.С., Герчиков А.Я., Мустафин А.Г. Определение констант скорости обрыва цепи радикально-цепного окисления органических соединений на молекулах антиоксидантов методом QSPR. *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2020;9:1679–1691.
7. Вернигора А.А., Нилидин Д.А., Давиденко А.В., Фан Нгок Ту, Губин С.Г., Губина Е.В., Ваниев М.А., Новаков И.А. Влияние анилов D,L-камфоры на термоокислительную стойкость резины на основе бутадиеннитрильного каучука. *Известия ВолгГТУ*. 2021;252(5):47–52. <https://doi.org/10.35211/1990-5297-2021-5-252-47-52>
8. Хольшин С.В., Ягунов С.Е., Кандалинцева Н.В., Просенко А.Е. Синтез новых селеносодержащих аналогов фенозан-кислоты. *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2019;(12):2374–2376.
9. Аверина А.Е., Лаптев А.Б., Нестеров А.С., Сарваева Г.А., Николаев Е.В. Применение квантово-химических расчетов для оценки процессов старения полиэтилентерефталата при воздействии климата. *Авиационные материалы и технологии*. 2020;3(60):47–56. <https://doi.org/10.18577/2071-9140-2020-0-3-47-56>
10. Valiev H.H., Vorobyev V.V., Karnet Yu.N., Kornev Yu.V., Yumashev O.B. Application of quantum-chemical modeling results in experimental investigations of silicone composites. *Mater. Phys. Mechan.* 2017;32(3):293–297.
11. Siddique M.U.M., McCann G.J.P., Sonawane V., Horley N., Williams I.S., Joshi P., Chaudhuri B. Biphenyl urea derivatives as selective CYP1B1 inhibitors. *Org. Biomol. Chem.* 2016;14(38):8931–8936. <https://doi.org/10.1039/C6OB01506A>
12. Serrano J.L., Soeiro P.F., Reis M.A., Boto R.E.F., Silvestre S., Almeida P. Synthesis and process optimization of symmetric and unsymmetric barbiturates C5-coupled with 2,1-benzisoxazoles. *Mol. Divers.* 2020;24(1):155–166. <https://doi.org/10.1007/s11030-019-09937-4>
13. Кузнецов Я.П., Рассказова Е.В., Питушкин Д.А., Ештуков А.В., Васипов В.В., Бурмистров В.В., Бутов Г.М. Синтез и свойства 1,3-дизамещенных мочевины и их изомерических аналогов, содержащих полициклические фрагменты: XI. 1-[(Адамантан-1-ил)алкил]-3-арил селеномочевины. *Журн. орган. химии*. 2021;57(7):929–941. <https://doi.org/10.31857/S0514749221070028>
14. Резниченко С.В., Морозов Ю.Л. (ред.). *Большой справочник резинщика: в 2-х ч. Ч. 1. Каучуки и ингредиенты*. М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ; 2012. С. 209.
15. Blume A., Kiesewetter J. Determination of the crosslink density of tire tread compounds by different analytical methods. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*. 2019;72(9):33–42.
16. Sperling L.H. *Introduction to Physical Polymer Science*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc.; 2006. P. 504.
17. Литвинов И.А., Бурмистров В.В., Файзуллин Р.Р. Строение некоторых адамантилсодержащих мочевины и водородные связи в их кристаллах. *Журн. структурн. химии*. 2022;63(8):96114. https://doi.org/10.26902/JSC_id96114
18. Ворончихин В.Д., Сороченко О.В., Семиколонов С.В., Иванов Д.П., Бабушкин Д.Э., Дубков К.А. Влияние олигомерного ненасыщенного поликетона на вулканизацию эластомерных композиций в присутствии сульфенамида Ц. *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2020;11:2171–2176.
5. Chirkova Yu.N., Dorofeev A.N., Gaifetdinov R.R. Effect provided by *N*-phenyl, *N'*-oxyalkyl-*p*-phenylenediamine-based stabilizers upon the thermo-oxidation and ozone ageing stability of rubbers. *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta = Herald of Technological University*. 2018;21(3):98–102 (in Russ.).
6. Martynova Y.Z., Khairullina V.R., Nasretdinova R.N., et al. Determination of the chain termination rate constants of the radical chain oxidation of organic compounds on antioxidant molecules by the QSPR method. *Russ. Chem. Bull.* 2020;69(9): 1679–1691. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2948-7> [Original Russian Text: Martynova Yu.Z., Khairullina V.R., Nasretdinova R.N., Garifullina G.G., Mitsukova D.S., Gerchikov A.Ya., Mustafin A.G. Determination of the chain termination rate constants of the radical chain oxidation of organic compounds on antioxidant molecules by the QSPR method. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya khimicheskaya*. 2020;9:1679–1691 (in Russ.).]
7. Vernigora A.A., Nilidin D.A., Davidenko A.V., Fan Ngok Tu, Gubin S.G., Gubina E.V., Vaniev M.A., Novakov I.A. Influence of anyles D,L-camphora on thermal oxidating stability of butadiene rubber based elastomer. *Izvestiya VolgGTU = Izvestia VSTU*. 2021;252(5):47–52 (in Russ). <https://doi.org/10.35211/1990-5297-2021-5-252-47-52>
8. Kholshin S.V., Yagunov S.E., Kandalintseva N.V., et al. Synthesis of new selenium-containing analogs of phenozan acid. *Russ. Chem. Bull.* 2019;68(12):2374–2376. <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2715-9> [Original Russian Text: Kholshin S.V., Yagunov S.E., Kandalintseva N.V., Prosenko A.E. Synthesis of new selenium-containing analogs of phenozan acid. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya khimicheskaya*. 2019;12:2374–2376 (in Russ.).]
9. Averina A.E., Laptev A.B., Nesterov A.S., Sarvaeva G.A., Nikolaev E.V. Application of quantum-chemical calculations to evaluate the aging processes of polyethylene terephthalate under the influence of climate. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii = Aviation Materials and Technologies*. 2020;3(60):47–56 (in Russ.). <https://doi.org/10.18577/2071-9140-2020-0-3-47-56>
10. Valiev H.H., Vorobyev V.V., Karnet Yu.N., Kornev Yu.V., Yumashev O.B. Application of quantum-chemical modeling results in experimental investigations of silicone composites. *Mater. Phys. Mechan.* 2017;32(3):293–297.
11. Siddique M.U.M., McCann G.J.P., Sonawane V., Horley N., Williams I.S., Joshi P., Chaudhuri B. Biphenyl urea derivatives as selective CYP1B1 inhibitors. *Org. Biomol. Chem.* 2016;14(38):8931–8936. <https://doi.org/10.1039/C6OB01506A>
12. Serrano J.L., Soeiro P.F., Reis M.A., Boto R.E.F., Silvestre S., Almeida P. Synthesis and process optimization of symmetric and unsymmetric barbiturates C5-coupled with 2,1-benzisoxazoles. *Mol. Divers.* 2020;24(1):155–166. <https://doi.org/10.1007/s11030-019-09937-4>
13. Kuznetsov Ya.P., Rasskazova E.V., Pitushkin D.A., et al. Synthesis and Properties of *N,N'*-Disubstituted Ureas and Their Isosteric Analogs Containing Polycyclic Fragments: XI. 1-[(Adamantan-1-yl)alkyl]-3-arylselenoureas. *Russ. J. Org. Chem.* 2021;57(7): 1036–1046. <https://doi.org/10.1134/S1070428021070022> [Original Russian Text: Kuznetsov Ya.P., Rasskazova E.V., Pitushkin D.A., Eshtukov A.V., Vasipov V.V., Burmistrov V.V., Butov G.M. Synthesis and Properties of *N,N'*-Disubstituted Ureas and Their Isosteric Analogs Containing Polycyclic Fragments: XI. 1-[(Adamantan-1-yl)alkyl]-3-arylselenoureas. *Zhurnal organicheskoi khimii*. 2021;57(7):929–941 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0514749221070028>]
14. Reznichenko S.V., Morozov Yu.L. (Eds.). *Bol'shoi spravochnik rezinshchika. Kauchuki i ingredienty (Large Rubber Manufacturer's Reference Book: in 2 v. V. 1. Rubbers and Ingredients)*. Moscow: Tehinform MAI; 2012. P. 209 (in Russ.).

15. Blume A., Kieseewetter J. Determination of the crosslink density of tire tread compounds by different analytical methods. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*. 2019;72(9):33–42.
16. Sperling L.H. *Introduction to Physical Polymer Science*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc.; 2006. P. 504.
17. Litvinov I.A., Burmistrov V.V., Fayzullin R.R. Structure of some adamantyl-containing ureas and hydrogen bonds in their crystals. *J. Struct. Chem.* 2022;63(8):1274–1283. <https://doi.org/10.1134/S002247662208008X>
[Original Russian Text: Litvinov I.A., Burmistrov V.V., Fayzullin R.R. Structure of some adamantyl-containing ureas and hydrogen bonds in their crystals. *Zhurnal strukturnoi khimii*. 2022;63(8): 96114 (in Russ.). https://doi.org/10.26902/JSC_id96114]
18. Voronchikhin V.D., Sorochenko O.V., Semikolenov S.V., et al. Influence of oligomeric unsaturated polyketone on the vulcanization of elastomeric compositions in the presence of sulfenamide C. *Russ. Chem. Bull.* 2020;69(11):2171–2176. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-3018-x>
[Original Russian Text: Voronchikhin V.D., Sorochenko O.V., Semikolenov S.V., Ivanov D.P., Babushkin D.E., Dubkov K.A. Influence of oligomeric unsaturated polyketone on the vulcanization of elastomeric compositions in the presence of sulfenamide C. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya khimicheskaya*. 2020;11:2171–2176 (in Russ.).]

Об авторах

Бочкарёв Евгений Сергеевич, к.т.н., старший преподаватель, кафедра технологии высокомолекулярных и волокнистых материалов, ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: w_tovn@mail.ru. Scopus Author ID 57222574440, SPIN-код РИНЦ 6024-6675, <https://orcid.org/0000-0002-2343-1562>

Заправдина Дарья Михайловна, к.х.н., младший научный сотрудник, лаборатория полимерных, композитных и гибридных функциональных материалов, ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: zapravdinadasha94@gmail.com. Scopus Author ID 57915518300, SPIN-код РИНЦ 2913-1891, <https://orcid.org/0000-0002-8654-2382>

Кузнецов Ярослав Петрович, аспирант, ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: yroner@mail.ru. Scopus Author ID 572221849778, <https://orcid.org/0000-0002-1933-2684>

Мкртчян Юрий Мушегович, ассистент, кафедра «Химия и технология переработки эластомеров», ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: m.sc.yuri@vstu.ru. SPIN-код РИНЦ 1363-6544, <https://orcid.org/0009-0008-6119-8125>

Бурмистров Владимир Владимирович, д.х.н., заведующий кафедрой органической химии, ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: vburmistrov@vstu.ru. Scopus Author ID 38861265800, ResearcherID M-4464-2015, SPIN-код РИНЦ 5404-0537, <https://orcid.org/0000-0002-8547-9166>

Ваниев Марат Абдурахманович, д.т.н., доцент, заведующий кафедрой «Химия и технология переработки эластомеров», ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: vaniev@vstu.ru. Scopus Author ID 14063995400, SPIN-код РИНЦ 9260-2745, <https://orcid.org/0000-0001-6511-5835>

About the Authors

Eugene S. Bochkarev, Cand. Sci. (Eng.), Senior Lecturer, Department of Technology of Macromolecular and Fibrous Materials, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: w_tovn@mail.ru. Scopus Author ID 57222574440, RSCI SPIN-code 6024-6675, <https://orcid.org/0000-0002-2343-1562>

Daria M. Zapravdina, Cand. Sci. (Chem.), Junior Researcher, Laboratory of Polymer, Composite and Hybrid Functional Materials, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: zapravdinadasha94@gmail.com. Scopus Author ID 57915518300, RSCI SPIN-code 2913-1891, <https://orcid.org/0000-0002-8654-2382>

Yaroslav P. Kuznetsov, Postgraduate Student, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: yroner@mail.ru. Scopus Author ID 572221849778, RSCI SPIN-code 3945-1938, <https://orcid.org/0000-0002-1933-2684>

Iurii M. Mkrтчian, Assistant, Department of Chemistry and Processing Technology of Elastomers, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: m.sc.yuri@vstu.ru. RSCI SPIN-code 1363-6544, <https://orcid.org/0009-0008-6119-8125>

Vladimir V. Burmistrov, Dr. Sci. (Chem.), Head of the Department of Organic Chemistry, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: vburmistrov@vstu.ru. Scopus Author ID 38861265800, ResearcherID M-4464-2015, RSCI SPIN-code 5404-0537, <https://orcid.org/0000-0002-8547-9166>

Marat A. Vaniev, Dr. Sci. (Eng.), Head of the Department of Chemistry and Processing Technology of Elastomers, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: vaniev@vstu.ru. Scopus Author ID 14063995400, RSCI SPIN-code 9260-2745, <https://orcid.org/0000-0001-6511-5835>

Химия и технология неорганических материалов
Chemistry and technology of inorganic materials

УДК 546.05

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-3-253-263>

EDN JWGODK



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Синтез сложных оксидов $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3\text{--Zr(Hf)O}_2$ с применением микроволнового излучения и исследование их свойств

Н.В. Гречишников ✉, Е.Е. Никишина

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

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

Аннотация

Цели. Синтезировать сложнооксидные фазы состава $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$ при $x = 0.5, 1.0, 1.5$ в условиях микроволнового нагрева, исследовать их фазовый состав, распределение частиц по размеру и удельную поверхность, получить на их основе объемные керамические материалы и изучить их поведение при нагревании до 1473 К.

Методы. С помощью рентгенофазового анализа проведено исследование фазового состава образцов, прошедших термическую обработку при разных температурах 1473 и 1773 К, а также рассчитаны параметры ячейки. Анализ размера частиц полученных порошков проводили методом лазерной дифракции на приборе Fritsch Analysette 22. Площадь удельной поверхности исследовали методом Брунауэра–Эммета–Теллера на анализаторе TriStar 3000. Объемные керамические материалы получали холодным прессованием с последующим спеканием при 1773 К. Исследование коэффициента линейного термического расширения (КЛТР) керамических образцов проводили на dilatометре Netzsch DIL 402C в интервале температур 300–1473 К.

Результаты. Установлено, что при температуре 1473 К у всех синтезированных образцов образуется структура флюорита, а при температуре 1773 К образцы с составом $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$ имеют упорядоченную структуру пирохлора. При увеличении содержания гадолиния в образцах наблюдается уменьшение как параметра элементарной ячейки, так и КЛТР. Размер частиц практически всех образцов не превышает 100 мкм, а площадь удельной поверхности не превышает 1 м²/г.

Выводы. Впервые с применением микроволновой обработки получены соединения с составом $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$ при $x = 0.5, 1.0, 1.5$, изучена зависимость фазового состава от температуры термообработки после микроволнового нагрева, изучена зависимость изменения параметров элементарной ячейки от содержания гадолиния в образце, исследовано распределение частиц по размерам, а также методом холодного прессования получены объемные керамические образцы, для которых изучен КЛТР. Полученные данные могут применяться при разработке термобарьерных покрытий и технической керамики, эксплуатируемой при высоких температурах (до 1473 К).

Ключевые слова

цирконаты, гафнаты, тепловое расширение, термобарьерные покрытия, рентгенофазовый анализ

Поступила: 03.10.2024

Доработана: 28.01.2025

Принята в печать: 11.04.2025

Для цитирования

Гречишников Н.В., Никишина Е.Е. Синтез сложных оксидов $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3\text{--Zr(Hf)O}_2$ с применением микроволнового излучения и исследование их свойств. *Тонкие химические технологии*. 2025;20(3):253–263. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-3-253-263>

RESEARCH ARTICLE

Synthesis of complex oxides $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3\text{--Zr(Hf)O}_2$ using microwave radiation and study of their properties

Nikolay V. Grechishnikov , Elena E. Nikishina

MIREA – Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119454 Russia

 Corresponding author, e-mail: nklgrchshnk@yandex.ru

Abstract

Objectives. The authors synthesize complex oxide phases of the composition $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$ at $x = 0.5, 1.0, 1.5$ under microwave heating conditions and investigate their phase composition, particle size distribution, and specific surface with the purpose of obtaining bulk ceramic materials on their basis and study their behavior when heated to 1473 K.

Methods. Using X-ray phase analysis, the phase composition of samples subjected to heat treatment at temperatures of 1473 and 1773 K was studied, and the cell parameters were calculated. The particle size of the obtained powders was analyzed by laser diffraction on a Fritsch Analysette 22 device. The specific surface area was studied by the Brunauer–Emmett–Teller method on a TriStar 3000 analyzer. Bulk ceramic materials were obtained by cold pressing with subsequent sintering at 1773 K. The coefficient of thermal expansion (CTE) of ceramic samples was studied on a Netzsch DIL 402C dilatometer in a temperature range of 300–1473 K.

Results. At a temperature of 1473 K, all synthesized samples were observed to form a fluorite structure; at a temperature of 1773 K, samples with the composition $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$ had an ordered pyrochlore structure. With an increase in the gadolinium content in the samples, a decrease in both the unit cell parameter and the CTE was observed. The particle size of almost all samples did not exceed 100 μm ; the specific surface area did not exceed 1 m^2/g .

Conclusions. For the first time, compounds with the composition $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$ were obtained using microwave processing at $x = 0.5, 1.0, 1.5$. As well as determining the dependence of the phase composition on the heat treatment temperature after microwave exposure, the dependence of the change in the unit cell parameters on the gadolinium content in the sample was studied, the particle size distribution was investigated. The CTEs of bulk ceramic samples obtained by cold pressing were additionally studied. The obtained data can be used in the development of thermal barrier coatings and technical ceramics used at high temperatures (up to 1473 K).

Keywords

zirconates, hafnates, thermal expansion, thermal barrier coatings, X-ray phase analysis

Submitted: 03.10.2024

Revised: 28.01.2025

Accepted: 11.04.2025

For citation

Grechishnikov N.V., Nikishina E.E. Synthesis of complex oxides $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3\text{--Zr(Hf)O}_2$ using microwave radiation and study of their properties. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2025;20(3):253–263. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-3-253-263>

ВВЕДЕНИЕ

За последние годы цирконаты и гафнаты редкоземельных элементов (РЗЭ) ($\text{Ln}_2\text{Zr/Hf}_2\text{O}_7$, где $\text{Ln} = \text{La–Lu}$) стали активно рассматривать в разработках материалов деталей агрегатов, работающих в условиях агрессивных сред и высоких температур. Наиболее обширной областью практического применения этих соединений принято считать создание термобарьерных покрытий, антиокислительных покрытий и высокотемпературной керамики [1]. Для этих целей предпочтительны цирконаты и гафнаты РЗЭ с упорядоченной структурой пирохлора, в которой отношение ионных радиусов $r(\text{Ln}^{3+})/r(\text{Zr(Hf}^{4+}))$ лежит в интервале 1.46–1.78 [2]: они обладают большей

термической стабильностью, более низкими коэффициентами теплового расширения, которые близки к таковым для большинства подложек, низкой теплопроводностью [3]. Цирконаты и гафнаты с разупорядоченной структурой флюорита также находят применение в области термобарьерных покрытий и других областях науки и техники, например, для создания твердых электролитов, т.к. в структуре данных соединений присутствуют кислородные дефекты [4].

На данный момент достаточно хорошо изучены индивидуальные цирконаты и гафнаты РЗЭ. Большое число работ посвящено изучению цирконата и гафната лантана, поскольку у них самая низкая температура фазового перехода флюорит→пирохлор (~1473 K) [2, 5], гафната европия [6], цирконата

гадолиния [7]. Особый интерес представляют цирконаты и гафнаты гадолиния ввиду того, что отношение ионного радиуса гадолиния к радиусу циркония равно 1.46, что является пограничным значением для возможного образования упорядоченной структуры пироклора [2].

В связи с тем, что цирконаты и гафнаты РЗЭ востребованы в различных отраслях, актуальны разработки методов получения этих соединений, содержащих не только два, но и большее число компонентов с сохранением требуемой структуры (флюорита или пироклора). Известны работы, где часть ионов РЗЭ заменяют катионами другого элемента с целью более мягкого изменения свойства получаемого материала, но с сохранением упорядоченной структуры [8].

Наиболее часто применяемый твердофазный метод синтеза в настоящее время не является предпочтительным ввиду его высокой энергозатратности: высоких температур спекания, значительной продолжительности, поскольку скорость определяется диффузией компонентов на границе зерен, и необходимости предварительных подготовок исходных реагентов [9]. В основном исследования направлены на разработку «мокрых» методов синтеза цирконатов РЗЭ. Среди таких методов можно выделить методы осаждения [10] и золь–гель метод [11]. В данных методах в результате химической реакции образуются промежуточные соединения, которые после термической обработки будут представлять собой цирконат и гафнат РЗЭ.

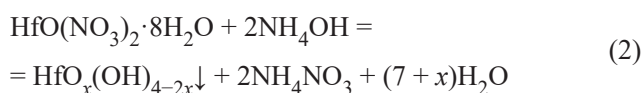
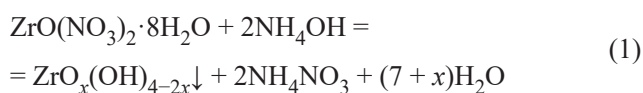
В некоторых работах, помимо высоких температур, применяют внешнее воздействие на реакционную смесь для получения однофазного продукта и повышения выхода целевой фазы. Например, в гидротермальном методе применяют автоклав для проведения синтеза при повышенном давлении [12–14]. Более простой, но не менее эффективной является микроволновая обработка при получении индивидуальных и сложных оксидов [15, 16]. Она обеспечивает быстрый и равномерный нагрев образцов, что позволяет ускорить процессы синтеза и снизить энергозатраты, в некоторых случаях — снизить температуру синтеза по сравнению с традиционными методами [17]. Во многих работах рассматривается микроволновый синтез составов на основе диоксидов циркония и гафния, в том числе в сочетании с золь–гель методом [18–21].

Настоящая работа посвящена получению соединений $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$ при $x = 0.5, 1.0, 1.5$ в условиях микроволновой обработки, исследованию фазового состава получаемых продуктов, размера и удельной поверхности частиц полученных порошков, а также коэффициентов линейного термического расширения (КЛТР) керамических материалов на их основе.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для проведения синтеза цирконатов и гафнатов РЗЭ с составом $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$ при $x = 0.5, 1.0, 1.5$ в качестве исходных реагентов использовали оксихлорид циркония $\text{ZrOCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ланхит, Россия), оксинитрат гафния $\text{HfO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ланхит, Россия) и дигидраты ацетата европия $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ланхит, Россия) и гадолиния $\text{Gd}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ланхит, Россия). Микроволновую обработку реакционной смеси проводили в системе пробоподготовки МС-6 (Вольта, Россия). Термическую обработку проводили в муфельной печи СНОЛ 12/16 (Снол, Россия).

Процесс синтеза сложных оксидов включал в себя микроволновую обработку смеси ацетатов европия и гадолиния с гидроксидом циркония или гафния с последующей термообработкой. Для этого предварительно получали гидроксид циркония или гафния по реакциям (1) и (2) соответственно:



Для проведения этих реакций раствор, содержащий трехкратный избыток гидрата аммиака, нагревали до 333 К, а затем при перемешивании к нему добавляли оксихлорид циркония или оксинитрат гафния с последующим перемешиванием в течение 40 мин. Полученные осадки отфильтровывали и диспергировали этанолом. К образовавшимся суспензиям добавляли смесь ацетата европия и гадолиния, содержащую стехиометрическое количество РЗЭ для образования соединения состава $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$. Затем полученные реакционные смеси подвергали микроволновой обработке мощностью 600 Вт и частотой 2.45 ГГц, продолжительностью 15 мин для линейки соединений $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ и 18 мин — для линейки $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$. Влияние микроволновой обработки на фазовый состав рассматривалось в статье [22] на примере цирконата европия. Полученные порошки подвергали термообработке при разных температурах, в результате термообработки спек не образовывался. В табл. 1 представлены условия синтеза образцов.

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных образцов выполнен на дифрактометре Bruker D8 Advance (Bruker, США) с CuK_α -излучением (с использованием 0.12 мм Ni-пластины в качестве фильтра CuK_β -излучения, длина волны 1.5418 Å). Сигнал регистрировали на воздухе в диапазоне углов

Таблица 1. Условия синтеза сложноксидных фаз состава $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$

Table 1. Conditions for the synthesis of complex oxide phases $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$

№	Состав Composition	Время микроволновой обработки, мин Time of microwave processing, min	Температура обжига, К / Продолжи- тельность, ч Temperature, K / Duration, h
1	$\text{Eu}_{1.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Zr}_2\text{O}_7$	15	1473 / 6
2	$\text{EuGdZr}_2\text{O}_7$	15	
3	$\text{Eu}_{0.5}\text{Gd}_{1.5}\text{Zr}_2\text{O}_7$	15	
4	$\text{Eu}_{1.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Hf}_2\text{O}_7$	18	
5	$\text{EuGdHf}_2\text{O}_7$	18	
6	$\text{Eu}_{0.5}\text{Gd}_{1.5}\text{Hf}_2\text{O}_7$	18	
7	$\text{Eu}_{1.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Zr}_2\text{O}_7$	15	1773 / 1
8	$\text{EuGdZr}_2\text{O}_7$	15	
9	$\text{Eu}_{0.5}\text{Gd}_{1.5}\text{Zr}_2\text{O}_7$	15	
10	$\text{Eu}_{1.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Hf}_2\text{O}_7$	18	
11	$\text{EuGdHf}_2\text{O}_7$	18	
12	$\text{Eu}_{0.5}\text{Gd}_{1.5}\text{Hf}_2\text{O}_7$	18	

$2\theta = 10^\circ\text{--}90^\circ$, с шагом $2\theta = 0.02^\circ$, временем набора сигнала на один шаг 0.4 с, скоростью вращения образца 20 об/мин. Индексирование рентгенограмм

проводили с использованием базы данных PDF-2 rel. 2011¹. Обработку и анализ рентгенограмм проводили с помощью пакета программного обеспечения HighScore Plus², Origin 8³ и RTP32⁴.

Исследование удельной поверхности проводили методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) на адсорбционном анализаторе удельной поверхности и пористости TriStar 3000 (Micromeritics, США).

Распределение частиц по размеру исследовали лазерным анализатором частиц Fritsch Analysette 22 (Fritsch, Германия).

Получение объемных керамических образцов проводили методом холодного прессования с последующим спеканием при температуре 1773 К в течение двух часов. Скорость нагрева не превышала 180 К/ч. Открытая пористость всех образцов не превышала 20%, относительная плотность образцов была не менее 92%. Размеры составляли $5 \times 5 \times 26$ мм.

Термическое расширение керамических образцов изучали с помощью dilatометра NETZSCH DIL 402C (NETZSCH, Германия) в интервале температур 273–1473 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дифрактограммы образцов 1–6, на которых присутствуют пики, характерные для структуры флюорита (111); (200); (220); (311).

РФА показал, что несмотря на значительную продолжительность термической обработки (6 ч),

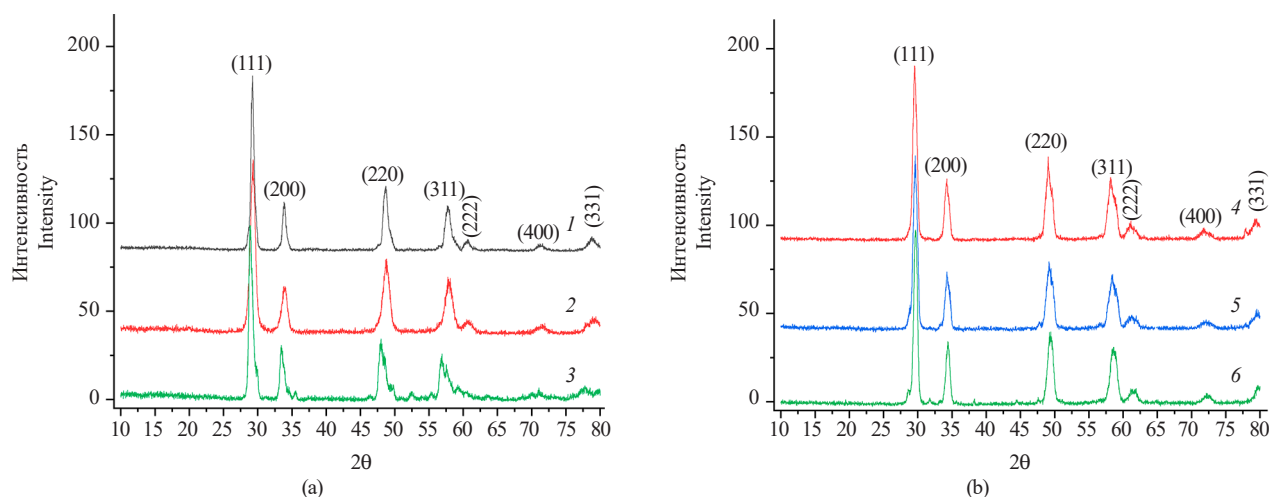


Рис. 1. Дифрактограммы образцов 1–3 (а) и 4–6 (б)

Fig. 1. Diffraction patterns of samples 1–3 (a) and 4–6 (b)

¹ International center for diffraction data (ICDD), США, icdd.com [International center for diffraction data (ICDD), USA, icdd.com]

² Malvern Pananalytical, Великобритания, malvernpanalytical.com [Malvern Pananalytical, United Kingdom, malvernpanalytical.com]

³ OriginLab Corporation, США, originlab.com [OriginLab Corporation, USA, originlab.com]

⁴ Россия, slavic.me [Russia, slavic.me]

температуры 1473 К оказалось достаточно только для образования кубической структуры флюорита ($Fm\bar{3}m$) [23], рассчитанные параметры элементарной ячейки которой представлены в табл. 2.

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки синтезированных образцов 1–6 ($T = 1473$ К)

Table 2. Parameters of the unit cell of synthesized samples 1–6 ($T = 1473$ К)

Образец Sample	Состав Composition	Параметр решетки a , Å Cell parameter a , Å	Объем ячейки V , Å ³ Cell volume V , Å ³
1	$\text{Eu}_{1.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Zr}_2\text{O}_7$	5.324 ± 0.003	150.909 ± 0.226
2	$\text{EuGdZr}_2\text{O}_7$	5.292 ± 0.003	148.204 ± 0.222
3	$\text{Eu}_{0.5}\text{Gd}_{1.5}\text{Zr}_2\text{O}_7$	5.278 ± 0.003	147.031 ± 0.221
4	$\text{Eu}_{1.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Hf}_2\text{O}_7$	5.243 ± 0.003	144.125 ± 0.216
5	$\text{EuGdHf}_2\text{O}_7$	5.236 ± 0.003	143.549 ± 0.215
6	$\text{Eu}_{0.5}\text{Gd}_{1.5}\text{Hf}_2\text{O}_7$	5.234 ± 0.003	143.384 ± 0.215

Значение рассчитанного параметра элементарной ячейки характерно для структуры флюорита. Согласно литературным данным, параметр a в структуре пирохлора лежит в интервале 10.0–11.5 Å [24]. Результаты исследований показали, что с увеличением содержания гадолиния в получаемом соединении уменьшается параметр решетки, что объясняется меньшим, чем у европия, ионным радиусом гадолиния ($r(\text{Eu}^{3+}) = 1.066$ Å (координационное число = 8); $r(\text{Gd}^{3+}) = 1.053$ Å (координационное число = 8)) [25]. На рис. 2 представлены зависимости параметра a элементарной ячейки от отношения ионных радиусов $\text{Ln}^{3+}/\text{Zr(Hf)}^{4+}$ для каждого состава. С учетом погрешности измерения можно считать, что полученная зависимость параметра a от отношения ионных радиусов $\text{Ln}^{3+}/\text{Zr(Hf)}^{4+}$ в соединении имеет линейный характер.

Поскольку установленной температуры 1473 К оказалось достаточно только для кристаллизации образцов со структурой флюорита, образцы 7–12 проходили термическую обработку при 1773 К в течение 1 ч.

На дифрактограммах образцов 7–9 (рис. 3) также, как и у образцов 1–3, присутствуют пики, отвечающие структуре флюорита, несмотря на то, что для индивидуального цирконата европия температуры 1773 К достаточно для упорядочения структуры, т.е. перехода из структуры флюорита в структуру пирохлора [26, 27]. Это может быть связано с тем, что даже небольшого количества ионов гадолиния достаточно для искажения решетки пирохлора и, как следствие, ее дестабилизации и разупорядочения до структуры

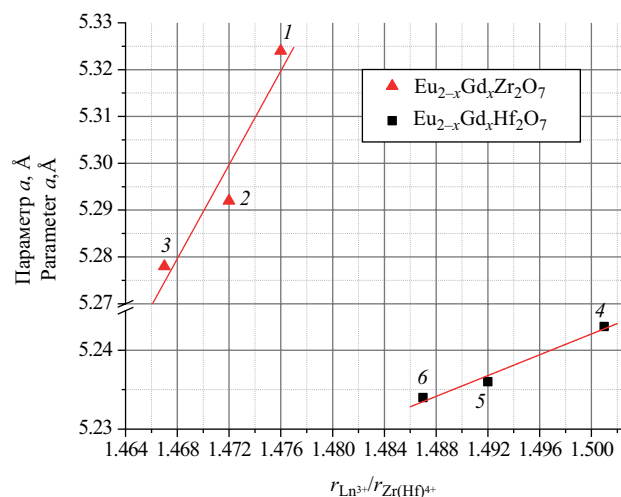


Рис. 2. График изменения параметра ячейки образцов полученных соединений 1–3 (маркеры ▲), 4–6 (маркеры ■)

Fig. 2. Graph of the change in the cell parameter of the obtained samples of compounds 1–3 (markers ▲), 4–6 (markers ■)

флюорита, рассчитанные параметры элементарной ячейки которой представлены в табл. 2.

Результаты РФА образцов 10–12 (рис. 4) показали, что все образцы кристаллизовались со структурой пирохлора ($Fd\bar{3}m$) [23], об этом сообщает наличие дополнительных характерных для структуры пирохлора слабоинтенсивных пиков: (111) при $2\theta \sim 14^\circ$, (311) при $2\theta \sim 19^\circ$, (331) при $2\theta \sim 34^\circ$, (511) при $2\theta \sim 47^\circ$. Стоит отметить, что слабая интенсивность этих рефлексов характерна для данной структуры [26]. Рассчитанные параметры элементарной ячейки полученных соединений представлены в табл. 3. Как указано выше, для структуры

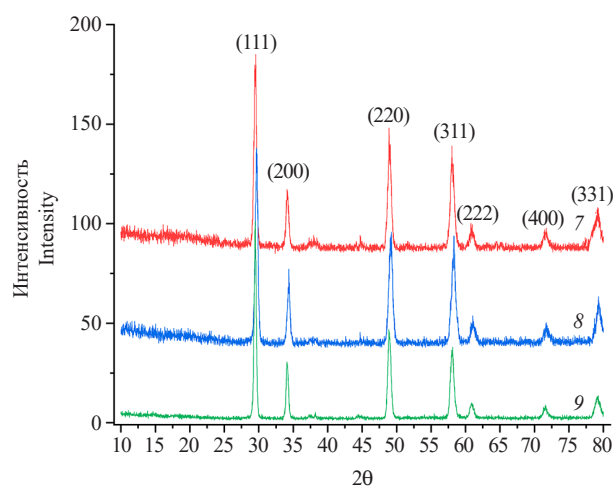


Рис. 3. Дифрактограммы образцов 7–9

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of samples 7–9

пирохлора параметр a лежит в интервале 10.0–11.5 Å, что дополнительно подтверждает образование структуры пирохлора в соединениях ряда $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$ (образцы 10–12).

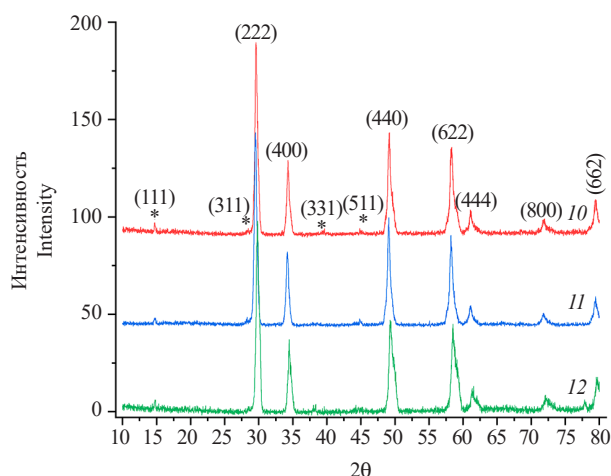


Рис. 4. Дифрактограммы образцов 10–12

Fig. 4. X-ray diffraction pattern of samples 10–12

Таблица 3. Параметры элементарной ячейки синтезированных образцов 7–12 ($T = 1773$ K)

Table 3. Parameters of the unit cell of synthesized samples 7–12 ($T = 1773$ K)

Образец Sample	Состав Composition	Параметр решетки a , Å Cell parameter a , Å	Объем ячейки V , Å ³ Cell volume V , Å ³
7	$\text{Eu}_{1.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Zr}_2\text{O}_7$	5.320 ± 0.002	150.569 ± 0.226
8	$\text{EuGdZr}_2\text{O}_7$	5.300 ± 0.003	148.877 ± 0.223
9	$\text{Eu}_{0.5}\text{Gd}_{1.5}\text{Zr}_2\text{O}_7$	5.276 ± 0.003	146.8637 ± 0.220
10	$\text{Eu}_{1.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Hf}_2\text{O}_7$	10.49 ± 0.01	1154.321 ± 1.731
11	$\text{EuGdHf}_2\text{O}_7$	10.47 ± 0.01	1147.731 ± 1.721
12	$\text{Eu}_{0.5}\text{Gd}_{1.5}\text{Hf}_2\text{O}_7$	10.45 ± 0.01	1141.166 ± 1.711

На основе рассчитанных параметров построена зависимость параметра a от отношения ионных радиусов $r(\text{Ln}^{3+})/r(\text{Zr(Hf}^{4+}))$ (рис. 5). Как и в случае с образцами 1–6, в образцах 7–12 наблюдается увеличение параметра a с увеличением отношения радиусов в соединении, т.е. при уменьшении содержания гадолиния в образце.

Оценку площади удельной поверхности образцов 7–12 проводили методом БЭТ (табл. 4).

Наибольшее значение площади удельной поверхности в каждом из рядов образцов наблюдается у образца, соответствующего составу $\text{EuGd(Zr/Hf)}_2\text{O}_7$. В целом, удельная поверхность получаемых порошков

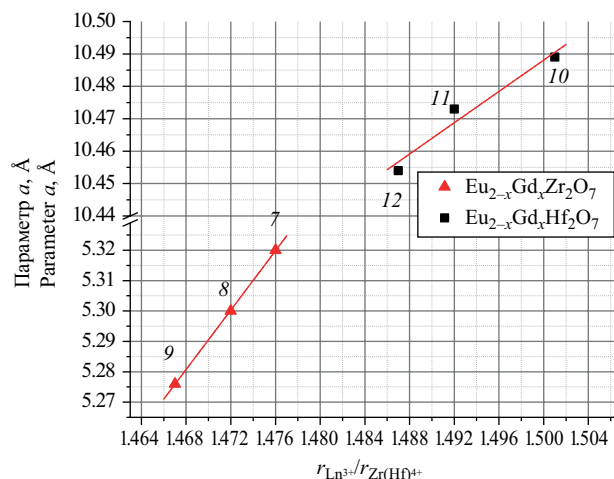


Рис. 5. График изменения параметра ячейки образцов полученных соединений 7–9 (маркеры ▲), 10–12 (маркеры ■)

Fig. 5. Graph of the change in the cell parameter of the obtained samples of compounds 7–9 (markers ▲), 10–12 (markers ■)

Таблица 4. Данные площади удельной поверхности образцов 7–12

Table 4. Specific surface area data for samples 7–12

Образец Sample	Состав Composition	Площадь удельной поверхности $S_{\text{уд}}$, м ² /г Specific surface area S , м ² /g
7	$\text{Eu}_{1.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Zr}_2\text{O}_7$	0.600 ± 0.024
8	$\text{EuGdZr}_2\text{O}_7$	0.744 ± 0.029
9	$\text{Eu}_{0.5}\text{Gd}_{1.5}\text{Zr}_2\text{O}_7$	0.634 ± 0.025
10	$\text{Eu}_{1.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Hf}_2\text{O}_7$	0.684 ± 0.027
11	$\text{EuGdHf}_2\text{O}_7$	0.987 ± 0.039
12	$\text{Eu}_{0.5}\text{Gd}_{1.5}\text{Hf}_2\text{O}_7$	0.890 ± 0.035

не превышает 1 м²/г. В работе [10] удельная поверхность порошка цирконата гадолиния, полученного методом совместного осаждения, составила 0.3 м²/г.

Методом лазерной дифракции исследовано распределение частиц по размеру. На кривых распределения частиц по размеру для образцов 8 и 9 (рис. 6) наблюдается наличие двух интенсивных пиков, что говорит о том, что в образцах преимущественно присутствуют частицы размерами 15 ± 10 и 45 ± 15 мкм. Кривая, характеризующая образец 7, показывает, что большую часть объема занимают частицы размерами от 45 ± 10 до 90 ± 15 мкм. Частицы размером >100 мкм занимают не более 20%, а для образцов 8 и 9 частицы такой фракции отсутствуют (рис. 6).

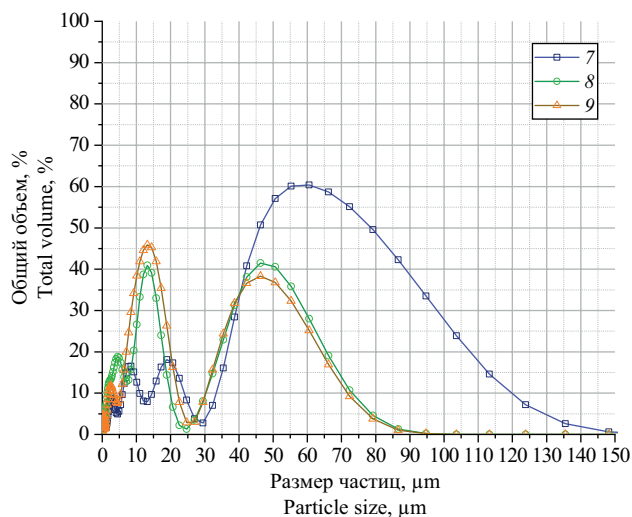


Рис. 6. Распределение размеров частиц образцов 7 (маркер $\bullet$), 8 (маркер $\blacksquare$), 9 (маркер $\blacktriangle$)

Fig. 6. Particle size distribution of samples 7 (marker $\bullet$), 8 (marker $\blacksquare$), 9 (marker $\blacktriangle$)

Распределение частиц по размеру для образцов 10–12 (рис. 7) имеет отличный от представленного выше характер. В системе $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$ присутствуют преимущественно частицы с размерами 45 ± 15 мкм для образца 12 и 60 ± 20 мкм для образца 10. Образец 11 имеет один широкий пик с максимумом около 70 мкм, покрывающий практически весь диапазон измерений. Для образца 12 размер частиц не превышает 100 мкм, однако у образца 12 частицы данного размера составляют около 20%, а у образца 11 — чуть больше 40%.

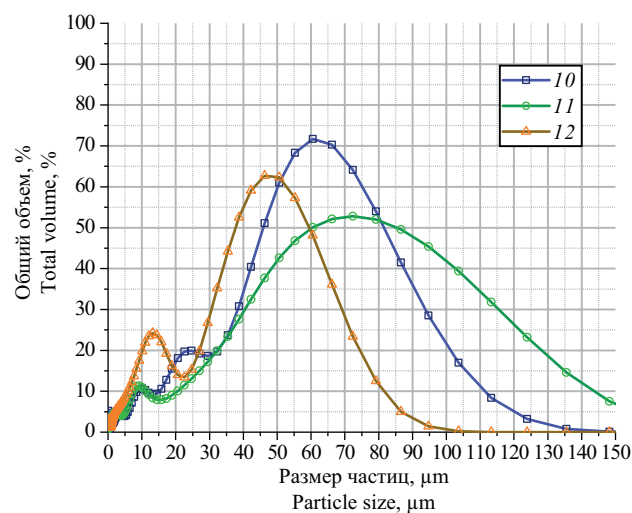


Рис. 7. Распределение размеров частиц образцов 10 (маркер $\bullet$), 11 (маркер $\blacksquare$), 12 (маркер $\blacktriangle$)

Fig. 7. Particle size distribution of samples 10 (marker $\bullet$), 11 (marker $\blacksquare$), 12 (marker $\blacktriangle$)

В целом, сравнивая две линейки образцов, можно заключить, что образцы 7–9 имеют близкое к бимодальному распределению частиц, в то время как образцы 10–12 склонны скорее иметь один не сильно интенсивный, но широкий пик (мономодальное распределение).

Для исследования КЛТР были подготовлены объемные керамические образцы. Измерения изменения размеров образцов проводили в интервале температур 300–1473 К. На основе полученных данных построена зависимость отношения разницы линейных размеров к начальному размеру образца от температуры нагрева (рис. 8).

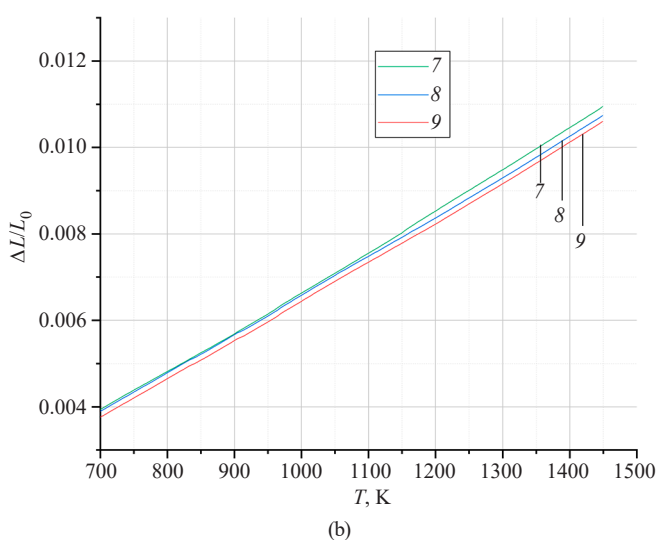
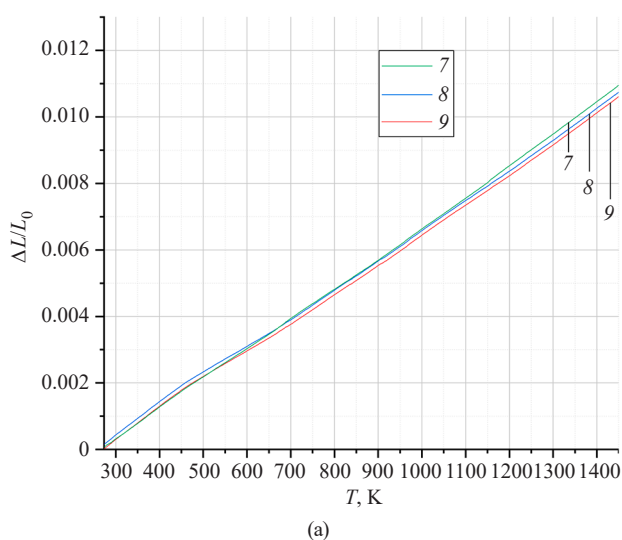


Рис. 8. Зависимость отношения разницы линейных размеров L к начальному размеру образца L_0 от температуры нагрева T для образцов 7–9 в интервале температур 300–1473 К (а) и 700–1473 К (б)

Fig. 8. Dependence of the ratio of the difference in sizes L to the initial size L_0 of the sample on the heating temperature T for samples 7–9 in the temperature range of 300–1473 К (a) and 700–1473 К (b)

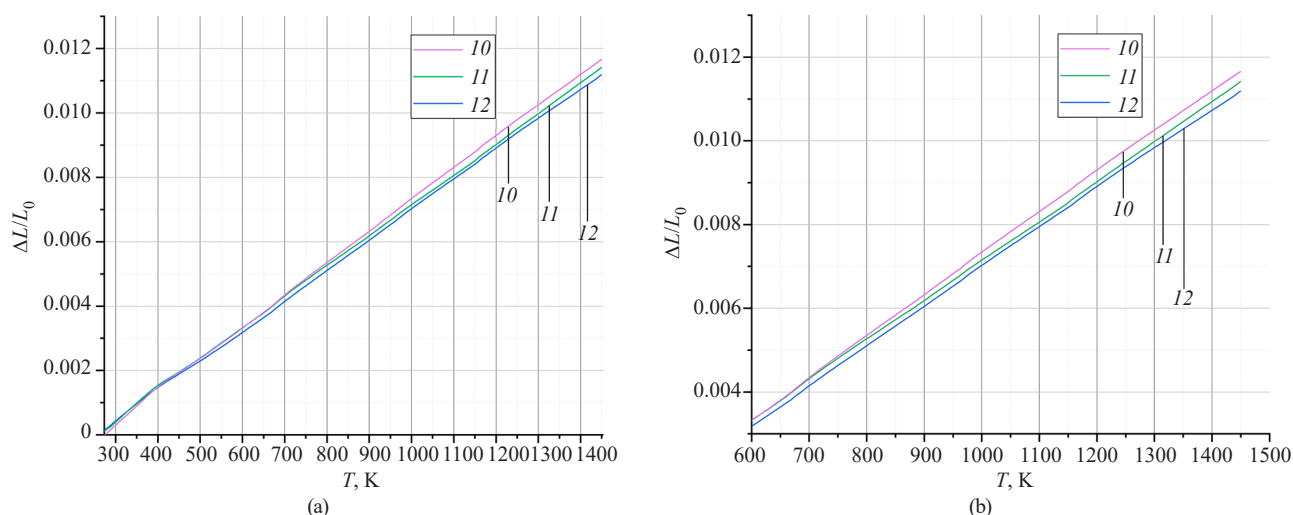


Рис. 9. Зависимость отношения разницы размеров L к начальному размеру образца L_0 от температуры нагрева T для образцов 10–12 в интервале температур 300–1473 К (а) и 600–1473 К (б)

Fig. 9. Dependence of the ratio of the difference in sizes L to the initial size L_0 of the sample on the heating temperature T for samples 10–12 in the temperature range of 300–1473 K (a) and 600–1473 K (b)

Как видно из представленных зависимостей, более явно разницу в поведении образцов 7–9 можно наблюдать при температуре свыше 700 К (рис. 8), а образцов 10–12 — при температуре более 600 К (рис. 9).

Кривые, характеризующие изменение размеров образцов 10–12 при нагревании (рис. 9), имеют линейный характер, что при практическом применении полезно для прогнозирования поведения материалов во время эксплуатации. Помимо этого, отсутствие скачкообразных изменений размеров говорит об отсутствии фазовых превращений, т.е. о фазовой стабильности образцов при основных температурах эксплуатации материалов на их основе.

С использованием полученных данных рассчитаны КЛТР образцов 7–12 (табл. 5).

Таблица 5. Коэффициент линейного теплового расширения (КЛТР), $\alpha \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, образцов 7–12

Table 5. Coefficient of thermal expansion (CTE), $\alpha \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, of samples 7–12

Образец Sample	Состав Composition	КЛТР, $\alpha \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$ CTE, $\alpha \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$
7	$\text{Eu}_{1.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Zr}_2\text{O}_7$	9.17
8	$\text{EuGdZr}_2\text{O}_7$	9.02
9	$\text{Eu}_{0.5}\text{Gd}_{1.5}\text{Zr}_2\text{O}_7$	8.94
10	$\text{Eu}_{1.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Hf}_2\text{O}_7$	9.83
11	$\text{EuGdHf}_2\text{O}_7$	9.81
12	$\text{Eu}_{0.5}\text{Gd}_{1.5}\text{Hf}_2\text{O}_7$	9.72

На рис. 10 представлена зависимость КЛТР α от отношения ионного радиуса $r(\text{Ln}^{3+})/r(\text{Zr(Hf)}^{4+})$.

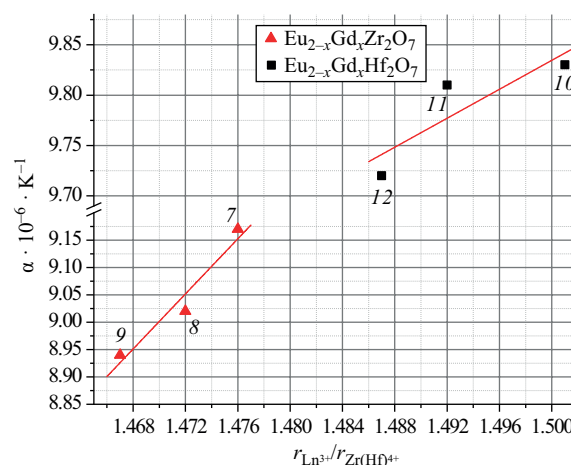


Рис. 10. КЛТР образцов 7–9 (маркеры ▲) и 10–12 (маркеры ■)

Fig. 10. CTE of samples 7–9 (markers ▲) and 10–12 (markers ■)

Представленные графики показывают увеличение КЛТР при увеличении отношения ионных радиусов в образцах, т.е. при уменьшении содержания гадолиния (рис. 10). Это связано с тем, что в образцах с большим содержанием гадолиния уменьшается параметра a элементарной ячейки (и, соответственно, уменьшается ее объем) и, как следствие, уменьшается амплитуда ее колебания при нагревании [28]. С этим же связана и разница коэффициентов для

разных линеек образцов: для образцов 7–9 среднее значение параметра a элементарной ячейки равен $\sim 5.3 \text{ \AA}$ (образована структура флюорита), а для образцов 10–12 среднее значение параметра a элементарной ячейки равно $\sim 10.5 \text{ \AA}$ (значение, характерное для структуры пирохлора) и, как следствие, разный объем элементарной ячейки.

Полученные данные по КЛТР можно сравнить с литературными данными только для индивидуальных цирконатов и гафнатов европия и гадолиния, поскольку сложные цирконаты и гафнаты до настоящего времени не исследованы. Так, в работах [29] приводят значения КЛТР для цирконата европия ($\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при температуре 500 K, который увеличивается до значений $11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при температуре 1500 K, а также для цирконата гадолиния ($\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$), который имеет те же значения. В работе [30] авторы приводят кривую КЛТР для керамических образцов на основе цирконата гадолиния, имеющую параболический характер, где при 673 K КЛТР составляет $9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, при температуре 1473 K — $10.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Для гафната европия ($\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$) среднее значение КЛТР в диапазоне температур 400–1200 K составляет $9.75 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [31]. Для гафната гадолиния ($\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$) КЛТР равен $\sim 12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при температуре 673 K и снижается до $11.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при температуре 1473 K [32].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В условиях микроволнового нагрева путем контактирования гидроксидов циркония и гафния с ацетатами европия и гадолиния получены однофазные цирконаты и гафнаты РЗЭ состава $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$ при $x = 0.5, 1.0, 1.5$. Рентгенофазовый анализ показал наличие структуры флюорита во всех образцах после термической обработки при 1473 K. Термообработка при 1773 K приводит к образованию сложных гафнатов европия–гадолиния $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора. Для всех фаз рассчитан параметр и объем элементарной ячейки. Исследования показали, что увеличение содержания гадолиния в синтезированных фазах приводит к линейному уменьшению параметра a элементарной ячейки и, как следствие, уменьшению ее объема. При этом удельная поверхность получаемых порошков не превышает $1 \text{ м}^2/\text{г}$. Результаты измерения КЛТР показали линейный характер зависимости отношения разницы размеров к начальному размеру образца от температуры нагрева, а также линейное снижение КЛТР при увеличении содержания гадолиния в образцах.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования РТУ МИРЭА при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Авторы выражают благодарность коллективу лаборатории № 30 (ведущему научному сотруднику к.х.н. Л.И. Подзоровой, старшему научному сотруднику А.А. Ильичевой, научным сотрудникам О.И. Пеньковой и Н.А. Михайлиной) за помощь в получении керамических материалов; старшему научному сотруднику лаборатории № 33 к.т.н. А.С. Лысенкову за помощь в исследовании КЛТР; старшему научному сотруднику лаборатории № 4 Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук к.т.н. А.А. Коновалову за помощь в проведении исследования методом БЭТ.

Acknowledgments

The study was conducted using the equipment of the Center for Collective Use at the RTU MIREA with support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

The authors thank the staff of Laboratory No. 30 (Leading Researcher, Cand. Sci. (Chem.) L.I. Podzorova, Senior Researcher A.A. Ilyicheva, researchers O.I. Penkova and N.A. Mikhailina) for assistance in obtaining ceramic materials; Senior Researcher of the Laboratory No. 33, Cand. Sci. (Eng.) A.S. Lysenkov for assistance in studying the coefficient of thermal expansion; Senior Researcher of the Laboratory No. 4 at the A.A. Baikov Institute of Metallurgy of the Russian Academy of Sciences Cand. Sci. (Eng.) A.A. Konovalov for assistance in Brunauer–Emmett–Teller measurement.

Вклад авторов

Н.В. Гречишников — проведение экспериментальных исследований, подготовка текста рукописи, подготовка материалов к публикации.

Е.Е. Никишина — редактирование текста рукописи, подготовка материалов к публикации, общее руководство работой.

Authors' contributions

N.V. Grechishnikov — conducting experimental studies, preparing the manuscript text, preparing materials for publication.

E.E. Nikishina — editing the manuscript text, preparing materials for publication, general supervision of the work.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflict of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

- Lashmi P.G., Ananthapadmanabhan P.V., Unnikrishnan G., Aruna S.T. Present status and future prospects of plasma sprayed multilayered thermal barrier coating systems. *Eur. Ceram. Soc.* 2020;40(8):2731–45. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.03.016>
- Stanek C.R., Jiang C., Ueberua B.P., Sickafus K.E., Cleave A.R., Grimes R.W. Predicted structure and stability of $\text{A}_4\text{B}_3\text{O}_{12}$ δ -phase compositions. *Phys. Rev. B.* 2019;80(17):174101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.174101>
- Sankar J., Kumar S. Synthesis of Rare Earth Based Pyrochlore Structured ($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$) Materials for Thermal Barrier Coatings (TBCs)—A Review. *Curr. Appl. Sci. Technol.* 2021;21(3):601–617. <https://doi.org/10.14456/cast.2021.47>
- Salazar-Zertuche M., Diaz-Guillén J.A., Acosta-García J.O., Díaz-Guillén J.C., Montemayor S.M., Burciaga-Díaz O., Bazaldua-Medellín M.E., Fuentes A.F. Ionic conductivity of $\text{Ln}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ solid electrolytes synthesized by mechanochemistry. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019;44(24):12500–12507. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.141>
- Popov V.V., Menushenkov A.P., Yaroslavl'tsev A.A., Zubavichus Y.V., Gaynanov B.R., Yastreb'tsev A.A., Leshchev D.S., Chernikovet R.V. Fluorite-pyrochlore phase transition in nanostructured $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La--Lu}$). *J. Alloys Compd.* 2016;689:669–679. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.019>
- Попов В.В., Менушенков А.П., Зубавичус Я.В., Ярославцев А.А., Великжанин А.А., Колышкин Н.А., Кулик Э.С. Изучение процессов кристаллизации и катионного упорядочения в $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$. *Журн. неорган. химии.* 2015;60(5):672–680. <https://doi.org/10.7868/S0044457X15050165>
[Popov V.V., Menushenkov A.P., Zubavichus Y.V., et al. Studying processes of crystallization and cation ordering in $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015;60(5):602–609. <https://doi.org/10.1134/S0036023615050162>]
[Original Russian Text: Popov V.V., Menushenkov A.P., Zubavichus Y.V., Yaroslavl'tsev A.A., Veligzhanin A.A., Kolyshkin N.A., Kulik E.S. Studying processes of crystallization and cation ordering in $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$. *Zhurnal neorganicheskoi khimii.* 2015;60(5):672–680 (in Russ.). <https://doi.org/10.7868/S0044457X15050165>]
- Попов В.В., Зубавичус Я.В., Менушенков А.П., Ярославцев А.А., Кулик Э.С., Петрунин В.Ф., Коровин С.А., Тимофеева Н.Н. Баланс ближнего и дальнего порядка в нанокристаллических порошках $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ с флюоритно-пирохлорной структурой. *Журн. неорган. химии.* 2014;59(4):431–438.
[Popov V.V., Zubavichus Y.V., Menushenkov A.P., et al. Short- and long-range order balance in nanocrystalline $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ powders with a fluorite-pyrochlore structure. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2014;59(4):279–285. <https://doi.org/10.1134/S0036023614040147>]
[Original Russian Text: Popov V.V., Zubavichus Y.V., Menushenkov A.P., Yaroslavl'tsev A.A., Kulik E.S., Petrunin V.F., Timofeeva N.N. Short- and long-range order balance in nanocrystalline $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ powders with a fluorite-pyrochlore structure. *Zhurnal neorganicheskoi khimii.* 2014;59(4):431–438 (in Russ.).]
- Sadykov V., Shlyakhtina A., Lyskov N., Sadovskaya E., Cherepanova S., Ereemeev N., Skazka V., Goncharov V., Kharitonova E. Oxygen diffusion in Mg-doped Sm and Gd zirconates with pyrochlore structure. *Ionics (Kiel).* 2020;26(9):4621–4633. <https://doi.org/10.1007/s11581-020-03614-5>
- Chernov I.O., Kushtym A.V., Malykhin S.V. Synthesis of Materials Based on Compounds of Rare Earth Elements With Titanium, Hafnium and Zirconium As Promising Neutron Absorbers for Nuclear Reactors. *Probl. Atomic Sci. Technol.* 2024;2024(4):64–78. <http://doi.org/10.46813/2024-152-064>
- Torres-Rodriguez J., Gutierrez-Cano V., Menelaou M., Kaštyl J., Cihlár J., Tkachenko S., Gonzalez J., Kalmar J., Fabian I., Lazar I., Celko L., Kaiser J. Rare-Earth Zirconate $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Ln : La, Nd, Gd, and Dy) Powders, Xerogels, and Aerogels: Preparation, Structure, and Properties. *Inorg. Chem.* 2019;58(21):14467–14477. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01965>
- Zhang A., Lü M., Yang Z., Zhou G., Zhou Y. Systematic research on $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{RE} = \text{La, Nd, Eu}$ and Y) nanocrystals: Preparation, structure and photoluminescence characterization. *Solid State Sci.* 2008;10(1):74–81. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.07.037>
- Matovic B., Maletaskic J., Zagorac J., Pavkov V., Maki R., Yoshida K., Yano T. Synthesis and characterization of pyrochlore lanthanide (Pr, Sm) zirconate ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020;40(7):2652–2657. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.012>
- Zeng J., Wang H., Zhang Y.C., Zhu M.K., Yan H. Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of pyrochlore $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ nanocubes. *J. Phys. Chem. C.* 2007;111(32):11879–11887. <https://doi.org/10.1021/jp0684628>
- Wang Q., Cheng X., Li J., Jin H. Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of pyrochlore $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nanoparticles. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry.* 2016;321:48–54. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.01.011>
- Perera S.S., Munasinghe H.N., Yatooma E.N., Rabuffetti F.A. Microwave-assisted solid-state synthesis of $\text{NaRE}(\text{MO}_4)_2$ phosphors ($\text{RE} = \text{La, Pr, Eu, Dy}$; $\text{M} = \text{Mo, W}$). *Dalton Trans.* 2020;49(23):7914–7919. <https://doi.org/10.1039/D0DT00999G>
- Fetter G., Bosch P., Lopez T. ZrO_2 and Cu/ZrO_2 Sol–Gel Synthesis in Presence of Microwave Irradiation. *J. Sol- Gel Sci. Technol.* 2002;23:199–203. <https://doi.org/10.1023/A:1013983211564>
- Ванецев А.С., Третьяков Ю.Д. Микроволновый синтез индивидуальных и многокомпонентных оксидов. *Успехи химии.* 2007;76(5):435–453. <https://doi.org/10.1070/RC2007v076n05ABEH003650>
[Vanetsev A.S., Tretyakov Y.D. Microwave-assisted synthesis of individual and multicomponent oxides. *Russ. Chem. Rev.* 2007;76(5):397–413. <https://doi.org/10.1070/RC2007v076n05ABEH003650>]
[Original Russian Text: Vanetsev A.S., Tretyakov Y.D. Microwave-assisted synthesis of individual and multicomponent oxides. *Uspekhi khimii.* 2007;76(5):435–453 (in Russ.). <https://doi.org/10.1070/RC2007v076n05ABEH003650>]
- Długosz O., Szostak K., Banach M. Photocatalytic properties of zirconium oxide–zinc oxide nanoparticles synthesised using microwave irradiation. *Appl. Nanosci.* 2020;10(3):941–954. <https://doi.org/10.1007/s13204-019-01158-3>
- Kucio K., Sydoruk V., Khalameida S., Charnas B. Mechanochemical and microwave treatment of precipitated zirconium dioxide and study of its physical–chemical, thermal and photocatalytic properties. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2022;147:253–262. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-10285-x>
- Batool T., Bukhari B.S., Riaz S., Batoo K.M., Raslan E.H., Hadi M. Microwave assisted sol–gel synthesis of bioactive zirconia nanoparticles–correlation of strength and structure. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2020;112:104012. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2020.104012>

21. Mahendran N., Johnson Jeyakumar S., Jothibas M., Ponnar M., Muthuvel A. Synthesis, characterization of undoped and copper-doped hafnium oxide nanoparticles by sol–gel method. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2022;33(13):10439–10449. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-08031-0>
22. Гречишников Н.В., Никишина Е.Е., Ильичева А.А., Подзорова Л.И. Влияние СВЧ-обработки на фазовый состав цирконата европия при растворном методе синтеза. *Цветные металлы*. 2023;10:51–55. <https://doi.org/10.17580/tsm.2023.10.06>
[Grechishnikov N.V., Nikishina E.E., Il'icheva A.A., Podzorova L.I. Effect of microwave treatment on the phase composition of europium zirconate during dilution synthesis. *Tsvetnye Metally*. 2023;10:51–55 (in Russ.). <https://doi.org/10.17580/tsm.2023.10.06>]
23. Fuentes A.F., O'Quinn E.C., Montemayor S.M., Zhou H., Lang M., Ewing R.C.. Pyrochlore-type lanthanide titanates and zirconates: Synthesis, structural peculiarities, and properties. *Appl. Phys. Rev.* 2024;11(2):021337. <https://doi.org/10.1063/5.0192415>
24. Talanov M.V., Talanov V.M. Formation of breathing pyrochlore lattices: Structural, thermodynamic and crystal chemical aspects. *CrystEngComm*. 2020;22(7):1176–1187. <https://doi.org/10.1039/C9CE01635J>
25. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst. Sect. A*. 1976;32(5):751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
26. Saradhi M.P., Ushakov S.V., Navrotsky A. Fluorite-pyrochlore transformation in $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ – Direct calorimetric measurement of phase transition, formation and surface enthalpies. *RSC Adv.* 2012;2(8):3328–3334. <https://doi.org/10.1039/c2ra00727d>
27. Pavlyuchkov D., Seidel J., Dzuban A., Savinykh G., Schreiber G. Heat capacity for the $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and phase relations in the $\text{ZrO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ system: Experimental studies and calculations. *Thermochim. Acta*. 2013;558:74–82. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.02.009>
28. Liu X., Wang H., Wang W., Fu Z.. A prediction model of thermal expansion coefficient for cubic inorganic crystals by the bond valence model. *J. Solid. State. Chem.* 2021;299:122111. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122111>
29. Kutty K.V., Rajagopalan S., Mathews C.K., Varadaraju U.V. Thermal expansion behaviour of some rare earth oxide pyrochlores. *Mater. Res. Bull.* 1994;29(7):759–66. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(94\)90201-1](https://doi.org/10.1016/0025-5408(94)90201-1)
30. Liu Z., Shen Z., Liu G., He L., Mu R., Xu Z. Sm-doped $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ thermal barrier coatings: Thermal expansion coefficient, structure and failure. *Vacuum*. 2021;190:110314. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110314>
31. Hagiwara T., Nomura K., Kageyama H. Crystal structure analysis of $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Eu}$ and La) with a pyrochlore composition by high-Temperature powder X-ray diffraction. *J. Ceram. Soc. Japan*. 2017;125(2):65–70. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.16248>
32. Yang P., An Y., Yang D., Li Y., Chen J. Structure, thermal properties and hot corrosion behaviors of $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ as a potential thermal barrier coating material. *Ceram. Int.* 2020;46(13):21367–21377. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.234>

Об авторах

Гречишников Николай Владимирович, аспирант, кафедра химии и технологии редких элементов им. К.А. Большакова, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: nklgrchshnk@yandex.ru. Scopus Author ID 58683791100, <https://orcid.org/0009-0003-9591-391X>

Никишина Елена Евгеньевна, к.х.н., доцент, кафедра химии и технологии редких элементов им. К.А. Большакова, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: nikishina@mirea.ru. Scopus Author ID 6602839662, ResearcherID O-7115-2014, SPIN-код РИНЦ 9403-2325, <https://orcid.org/0000-0003-3579-2194>

About the Authors

Nikolay V. Grechishnikov, Postgraduate Student, K.A. Bol'shakov Department of Chemistry and Technology Rare Elements, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia). E-mail: nklgrchshnk@yandex.ru. Scopus Author ID 58683791100, <https://orcid.org/0009-0003-9591-391X>

Elena E. Nikishina, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, K.A. Bol'shakov Department of Chemistry and Technology Rare Elements, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia). E-mail: nikishina@mirea.ru. Scopus Author ID 6602839662, ResearcherID O-7115-2014, RSCI SPIN-code 9403-2325, <https://orcid.org/0000-0003-3579-2194>

УДК 621.318.12

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-3-264-275>

EDN QSOBYJ



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Формирование структуры и свойств магнитов на основе гексаферрита стронция, полученных с помощью технологии Powder Injection Molding

Б.Д. Чернышев^{1,2,✉}, И.В. Щетинин²

¹ Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» имени Н.П. Сажина, Москва, 111524 Россия

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (НИТУ МИСИС), Москва, 119049 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: BDmChernyshev@rosatom.ru

Аннотация

Цели. Изучить возможность получения постоянных магнитов на основе гексаферрита стронция с помощью технологии Powder Injection Molding (PIM), заключающейся в литье гранулятов, высоконаполненных керамическим порошком. Данный процесс состоит из операций получения гранулята (исходного сырья на основе органического связующего и порошка гексаферрита стронция), литья гранулята в термопластавтомате для создания первых промежуточных («зеленых») деталей, последующего удаления связки из них, получения «коричневых» деталей и финального спекания.

Методы. Порошок гексаферрита стронция получен керамическим методом. Материал прошел стадию помола в планетарной шаровой мельнице до получения порошка со средним размером частиц 13.4 мкм, который считается оптимальным размером для PIM-технологии. На основе полученного порошка гексаферрита стронция, первичного связующего — парафина и вторичного — полиамида методом ручного смешивания компонентов подготовлен гранулят для создания «зеленых» деталей. Полученные детали подвергли операции удаления связующего — дебиндингу, в результате которого изготовили «коричневые» заготовки, отличающиеся более высокой хрупкостью и наличием структуры открытых пор. Постоянные магниты с размерами 10 × 10 × 5 мм получены методом спекания «коричневых» деталей в окислительной атмосфере.

Результаты. Уровень магнитных параметров образцов на основе гексаферрита стронция составил более 70% от значений, характерных для промышленных изотропных магнитов на основе гексаферрита бария в соответствии ГОСТ 24063-80, что обусловлено наличием пор в спеченных изделиях.

Выводы. Установлена возможность применения керамического метода для производства порошка гексаферрита стронция, который может быть использован при изготовлении гранулята. Использование данного сырья позволяет изготавливать магниты методом PIM-технологии с плотностью не менее 80%.

Ключевые слова

постоянный магнит, гексаферрит стронция, PIM-технология, гранулят, микроструктура, магнитные свойства

Поступила: 06.10.2024

Доработана: 17.01.2025

Принята в печать: 02.04.2025

Для цитирования

Чернышев Б.Д., Щетинин И.В. Формирование структуры и свойств магнитов на основе гексаферрита стронция, полученных с помощью технологии Powder Injection Molding. *Тонкие химические технологии*. 2025;20(3):264–275. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-3-264-275>

RESEARCH ARTICLE

Formation of the microstructure and properties of strontium hexaferrite magnets using powder injection molding

Bogdan D. Chernyshev^{1,2,✉}, Igor V. Schetinin²

¹ State Research and Design Institute of Rare Metal Industry “Giredmet,” Moscow, 111524 Russia

² National University of Science and Technology MISIS, Moscow, 119049 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: BDmChernyshev@rosatom.ru

Abstract

Objectives. The study set out to investigate the possibility of production strontium hexaferrite permanent magnets using powder injection molding (PIM) technology, which involves casting granules highly filled with ceramic powder. After obtaining the initial granulate based on organic binders and strontium hexaferrite powder, the material was cast in an injection molding machine to create the first intermediate (*green*) parts, followed by removal of the primary binder to obtain *brown* parts and final sintering.

Methods. Strontium hexaferrite powder was obtained by the ceramic method. The material underwent grinding in a planetary ball mill to obtain a powder having an average particle size of 13.4 μm , which is considered optimal for the applied PIM technology. Granulate materials, consisting of the obtained strontium hexaferrite powder combined with primary paraffin and secondary polyamide binders, were prepared by manual mixing of the components and used for creation of green parts in injection molding machine. Brown parts obtained following removal of binder from the obtained green parts were characterized by their higher brittleness and open pore structure. Permanent magnets with dimensions of $10 \times 10 \times 5$ mm were obtained following sintering of brown parts in an oxidizing atmosphere.

Results. The more than 70% higher strength of the magnetic properties of the obtained strontium hexaferrite samples compared to isotropic barium hexaferrite-based magnets manufactured in accordance with GOST 24063-80 is due to the presence of pores after sintering.

Conclusions. The possibility of using the ceramic method for producing strontium hexaferrite powder for use in granulate manufacturing was demonstrated. This raw material can then be used to obtain strontium hexaferrite permanent magnets via PIM technology having 80% density.

Keywords

permanent magnet, strontium hexaferrite, PIM technology, granulate, microstructure, magnetic properties

Submitted: 06.10.2024

Revised: 17.01.2025

Accepted: 02.04.2025

For citation

Chernyshev B.D., Schetinin I.V. Formation of the microstructure and properties of strontium hexaferrite magnets using powder injection molding. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2025;20(3):264–275. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-3-264-275>

ВВЕДЕНИЕ

Техническое развитие во многих областях невозможно представить без использования магнитотвердых материалов. Данные материалы применяются для производства постоянных магнитов (ПМ), которые используются для создания продукции как специального, так и гражданского назначения: ПМ обеспечивают работу электродвигателей, генераторов, датчиков, акустических систем, медицинских устройств. В промышленности они широко используются в магнитных захватах, подъемных механизмах, миксерах и различных сенсорах.

Строгие требования и постоянное совершенствование продукции специального назначения

накладывает ряд ограничений на магнитотвердые материалы, которые могут быть использованы для создания ПМ. К ним относятся высокие значения рабочей температуры и, соответственно, точки Кюри, а также повышенные показатели предела прочности при растяжении σ_B , относительного удлинения δ и стойкости к коррозии. ПМ на основе редкоземельных материалов (РЗМ) системы Sm–Co работают при температурах порядка 350–550°C. Класс магнитотвердых материалов на основе сплавов систем Fe–Cr–Co отличается наличием эффективной комбинации магнитных параметров (остаточной индукции $B_r = 1.1$ Тл и коэрцитивной силы по индукции $H_C^B = 38$ кА/м) и механических свойств (предела прочности при растяжении $\sigma_B = 785$ МПа

и относительного удлинения $\delta = 3\%$) [1]. Достижению высокого уровня магнитных свойств данных видов ПМ предшествует этап длительной термо- и термо-магнитной обработки.

Основной процент потребления на мировом рынке занимают ПМ на основе сплавов Nd–Fe–B, которые обладают наибольшей магнитной энергией (произведением индукции B и коэрцитивной силы $H(BH)_{\max}$), что позволяет максимально снизить габариты техники, особенно при производстве продукции гражданского сектора. Однако существенными недостатками материалов данной системы являются низкие температуры эксплуатации, которые в зависимости от марки ограничены значениями 200–300°C, а также высокая сложность производственного процесса, которая связана с высокой активностью РЗМ [2, 3]. Ввиду указанных фактов значительный сегмент рынка ПМ (более 25%) занимают изделия на основе гексаферритов бария и стронция, которые обладают по сравнению с системой Nd–Fe–B относительно низким значением магнитной энергии, но отличаются повышенной коррозионной и химической стойкостью. При этом стоимость сырья для производства ферритовых ПМ значительна ниже по сравнению с материалами, которые имеют в своем составе РЗМ и такие материалы, как Co [4].

Гексаферрит стронция является перспективным материалом для гипертермии, использование которого возможно только в виде наноразмерных частиц [5]. В работе [6] частицы с размерами зерна порядка 30–40 нм были получены в результате использования золь-гель метода. Наноразмерные композиции также возможно получать методом растворного горения нитрат-органических прекурсоров [7], синтезом из оксидных стекол [8], самораспространяющимся высокотемпературным синтезом [9] и гидротермальным методом [10]. Однако классической технологией получения порошков гексаферрита стронция, которые являются пригодными для создания ПМ, является керамический метод, который состоит из операций ферритизации и измельчения материала до частиц с требуемой фракцией на уровне 1–10 мкм [11].

ПМ на основе основных магнитотвердых материалов, среди которых выделяют системы Nd–Fe–B, Sm–Co, Sr–Fe–O, получают с использованием методов порошковой металлургии [12, 13]. Ряд материалов на основе сплавов Fe–Cr–Co и Al–Ni–Co получают методом литья по выплавляемым моделям [14]. Формирование высококоэрцитивного состояния этих сплавов достигается в процессе спинодального распада основной фазы на сильно- и слабомагнитные фазы благодаря использованию технологии термо-магнитной обработки. Использование данных подходов характерно для организации крупносерийного

производства магнитов преимущественно простой формы (кольцо, сектор и др.). Однако миниатюризация и усложнение конструкций существующих приборов и магнитных систем ведут к усложнению геометрии используемого изделия [15]. Изменение конфигурации при использовании традиционных технологических подходов ведет к необходимости применения методов механической обработки. Их использование не только требует наличия мощностей и достаточно большого парка оборудования, но и ведет к резкому снижению коэффициента использования материала (КИМ) до уровня порядка 40%. При этом возникает большое количество шлифотходов, содержащих дорогостоящие редкоземельные металлы, которые необходимо повторно извлекать и вводить в производственный цикл для уменьшения затрат при производстве магнитов [16].

Для увеличения КИМ посредством снижения необходимости применения механической обработки внедряются и широко применяются технологии инжекционного формования порошковых композиций (powder injection molding, PIM). Метод PIM основан на прессовании изделий из гранулята, состоящего из органического связующего, высоконаполненного металлическим или керамическим порошком. Далее спрессованные промежуточные детали проходят этапы удаления связки (дебиндинга) и спекания [17]. При использовании данного подхода обеспечивается производство изделий сложной конфигурации массой до 1 кг «сразу в размер», что позволяет повысить КИМ до величин порядка 97–99% [18]. В связи с этим, целесообразно производить постоянные магниты на основе редкоземельных металлов с использованием PIM-технологии.

Данный метод целесообразно применять при изготовлении крупных партий изделий, поэтому для отработки процессов и получения уникальных магнитов в лабораторных масштабах возможно применять технологии аддитивного производства. Уже получены результаты использования метода селективного лазерного плавления для создания магнитных систем на основе нескольких материалов [15]. Основным недостатком селективного лазерного плавления является стоимость оборудования для печати ПМ, а также высокие требования к чистоте и размерному распределению исходных порошков. Основным конкурентом данной технологии является стереолитография, которая успешно применяется для создания керамики методом печати фотополимеров, высоконаполненных керамическими порошками [19]. Процесс введения порошковой композиции в фотополимер аналогичен процессам, происходящим при подготовке гранулятов для PIM-технологии, и может быть выполнен

с использованием различных методов смешивания исходных материалов. При этом он не требует нагрева, т.к. фотополимеры обладают высокой текучестью [20].

Целью данной работы является исследование микроструктуры и магнитных свойств порошков на основе гексаферрита стронция и постоянных магнитов, полученных с использованием ПИМ-технологии.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Порошок гексаферрита стронция был изготовлен методом твердофазного синтеза. На первом этапе исходные компоненты — гематит и карбонат стронция чистотой не менее 99.5 мас. % — смешивали в смесителе типа «Турбула» компании «Техно-центр» (Россия), после чего при 1200°C в течение 5 ч проводили синтез требуемой фазы гексаферрита стронция. Полученный порошок измельчали в планетарной шаровой мельнице (Техно-центр, Россия) в течение не менее 5 ч. Контроль среднего размера порошковых композиций был проведен с использованием лазерного анализатора размера частиц Analysette 22 MicroTec plus (Fritsch, Германия). Анализ магнитных свойств порошковых композиций проводили с использованием вибромагнетометра VSM-250 (Changchun, Китай), позволяющего анализировать материалы в полях до 2 Тл.

Полученные порошковые композиции перерабатывали в гранулят, для чего в них добавляли связку на основе парафина, полиамида и дополнительных технологических добавок. Связку в порошок на основе гексаферрита стронция вводили вручную и с использованием промышленного гранулятора.

Компактирование гранулятов осуществляли на термопластавтомате при температуре размягчения связующего вещества. Исследование наличия внутренних дефектов «зеленых» деталей проводили с использованием томографии¹.

Удаление первичного связующего на основе парафина из промежуточных деталей проводили методами растворного дебиндинга. В качестве основных растворителей применяли ацетон, гексан и перхлорэтилен (Экос-1, Россия). Изменение массы деталей и количество удаленного связующего в процессе

дебиндинга определяли с использованием весов M-ER 123 ACFJR-600.01 Sensomatic TFT (Mertech Equipment, Южная Корея).

Спекание следующих промежуточных деталей, которые носят название «коричневых» заготовок, проводили в окислительной среде в муфельной печи ПМВ-1600п (Bossert, Россия) при температуре не менее 1210°C в течение 2 ч. После удаления связки и спекания заготовки имели форму параллелепипеда с размерами 10 × 10 × 5 мм. Плотность магнитов после спекания определяли с использованием гелиевого пикнометра (Micromeritics, США).

Анализ микроструктуры порошков гексаферрита стронция, гранулята, промежуточных деталей и спеченных магнитов проводили с использованием сканирующих электронных микроскопов (СЭМ) TM-3000 фирмы Hitachi (Япония) и FEI quanta 200 F Feg 250 (FEI, США) с энергодисперсионным анализатором EDAX (Octane Elect, США). Фазовый анализ выполнен с использованием рентгеновского дифрактометра «ДРОН-4» (АО ИЦ «Буревестник», Россия). Обработка и анализ полученных данных проведены с использованием специализированного пакета программ PDXL (Rigaku²) и базы данных PDF-2³. Количественный фазовый анализ выполнен с использованием метода Ритвельда. Измерения петель магнитного гистерезиса образцов постоянных магнитов были проведены на гистерезисграфе МН-50 (Walker Scientific Inc., США). Химический анализ образцов выполнен с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 (Thermo Fisher Scientific, США). Анализатор углерода и серы SC844 фирмы LECO (США) применялся для исследования загрязнения постоянных магнитов органическим связующим.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом СЭМ установлено, что размеры частиц порошка, прошедшего стадию синтеза при температуре 1200°C в течение 5 ч, не превышают 3–4 мкм, а сами частицы зачастую имеют форму гексагональных призм (рис. 1). Однако в процессе высокотемпературного синтеза произошло спекание порошка с образованием крупных агломератов.

¹ Наименования и производители промышленного гранулятора, термопластавтомата, томографа, а также наименование и свойства связующего вещества являются коммерческой тайной и не могут быть опубликованы в статье. [The names and manufacturers of the industrial pelletizer, thermoplastic automatic machine, tomograph, as well as the name and properties of the binder are trade secrets and cannot be published in the article.]

² <https://rigaku.com/>. Дата обращения 11.03.2025 г. / Accessed March 11, 2025.

³ <https://www.icdd.com/pdf-2/>. Дата обращения 11.03.2025 г. / Accessed March 11, 2025.

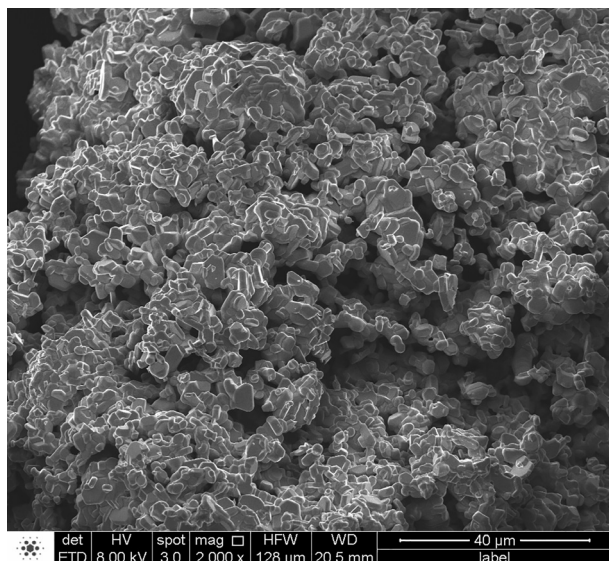


Рис. 1. Микроструктура гексаферрита стронция после спекания в течение 5 ч при температуре 1200°C

Fig. 1. Strontium hexaferrite microstructure after sintering during 5 h at temperature of 1200°C

Использование полученного материала для получения изделий методами РИМ и стереолитографии недопустимо ввиду очевидной крупности частиц, размеры которых необходимо уменьшить. В связи с этим, на следующем этапе проводилось тонкое измельчение полученных материалов. Снимок микроструктуры порошка гексаферрита стронция после тонкого помола представлен на рис. 2.

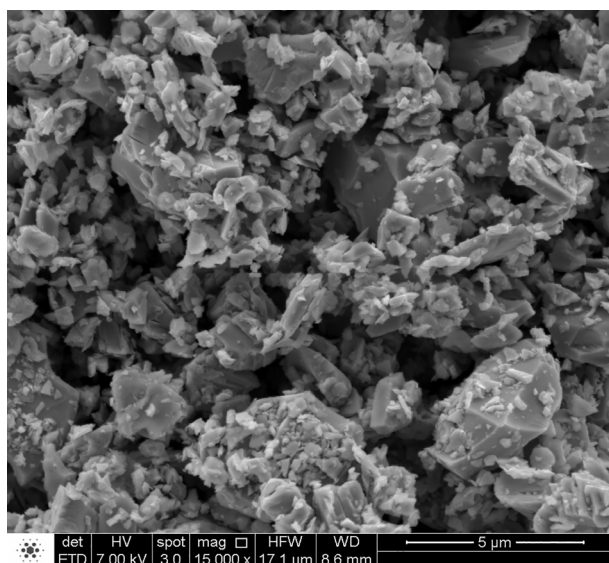


Рис. 2. Микроструктура гексаферрита стронция после измельчения в планетарной шаровой мельнице

Fig. 2. Microstructure of strontium hexaferrite after grinding in a planetary ball mill

Форма порошка на основе гексаферрита стронция преимущественно осколочная, что является следствием процесса измельчения материала. Установлено, что в ходе измельчения были образованы кристаллиты с размерами менее 1 мкм, наличие которых в структуре порошка способствует достижению высоких магнитных свойств [21]. Данный факт обусловлен размерами однодоменности частиц гексаферрита, которые находятся в интервале 300–600 нм.

Магнитные свойства порошковой композиции на основе гексаферрита стронция после тонкого помола были следующими: удельная намагниченность насыщения $\sigma_s = 70.3 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, удельная остаточная намагниченность насыщения $\sigma_r = 37.2 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, коэрцитивная сила по намагниченности $H_C^M = 303.9 \text{ kA/m}$ (рис. 3).

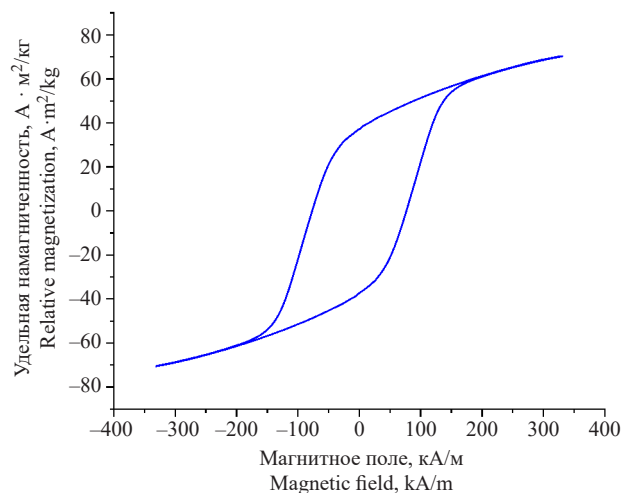


Рис. 3. Петля гистерезиса порошковой композиции на основе гексаферрита стронция после тонкого помола в течение 10 ч

Fig. 3. Hysteresis loop of a strontium hexaferrite powder after fine grinding for 10 h

С использованием лазерного анализатора частиц установлено, что средний размер частиц порошковой композиции на основе материала системы Sr–Fe–O составил 13.4 мкм. Размеры частиц данной порошковой композиции находятся в интервале от 500 нм до 25 мкм. Порошок с данным гранулометрическим составом считается оптимальным сырьем, которое применяется для формирования фидстоков для метода РИМ. Это обусловлено тем фактом, что порошки с размерами до 20–25 мкм позволяют изготовить на их основе грануляты с требуемыми параметрами текучести [20]. При этом наноразмерные частицы будут заполнять поры между крупными частицами. Порошки полученного гранулометрического состава также могут быть использованы в качестве исходного сырья для создания фотополимеров,

применяющихся при 3D-печати изделий методом стереолитографии. Размеры частиц данной порошковой композиции не превышают толщину слоя печати, который преимущественно находится в интервале от 20 до 50 мкм [22, 23].

На рис. 4 приведено СЭМ-изображение гранулята, на котором видны частицы порошка гексаферрита стронция, расположенные в полимерной матрице на основе парафина и полиамида. Контраст светлых частиц керамики на темном фоне связующего вещества показывает сильное различие в атомных номерах химических элементов веществ, что позволяет сделать вывод о наличии в структуре фидстока достаточно крупных областей, в которые был затруднен доступ порошка в процессе смешивания. Это связано с особенностями подготовки гранулята, который был получен методом ручного смешивания исходных компонентов.

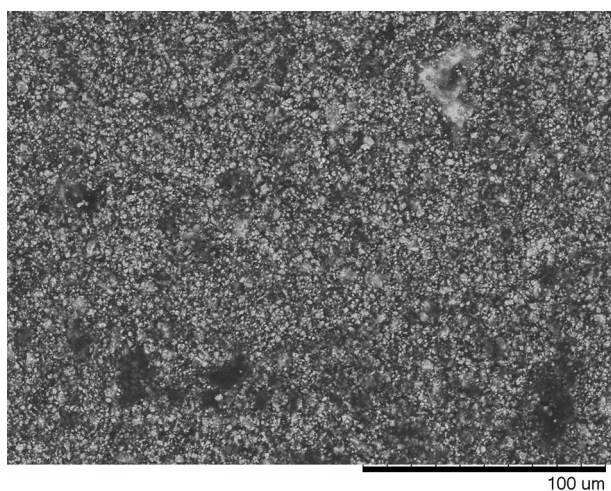


Рис. 4. Микроструктура гранулята на основе порошка гексаферрита стронция

Fig. 4. Microstructure of granulate consist of strontium hexaferrite powder

Результаты томографии «зеленых» заготовок, полученных на основе гексаферрита стронция, представлены на рис. 5.

В ходе отработки процесса получения «зеленых» деталей были изменены режимы заливки гранулята в пресс-форму термопластавтомата. Повышение давления⁴ прессования позволило удалить из промежуточных деталей дефекты в виде неслитин, которые образовались в результате неслияния потоков расплавленного связующего пониженной жидкотекучести и отчетливо видны на рис. 5a и 5b. «Зеленые»

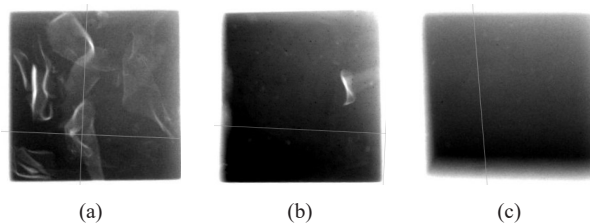


Рис. 5. Результаты томографии «зеленых» заготовок образцов постоянных магнитов на основе гексаферрита стронция с дефектами в виде неслитин (a, b) и без дефектов (c)

Fig. 5. Tomography of strontium hexaferrite permanent magnet green body samples with lack of fusion (a, b) and without defects (c)

детали, полученные по измененному режиму, характеризовались минимальной пористостью, что свидетельствует о возможности их дальнейшего использования с целью получения на финальной стадии процесса ПИМ качественного магнита, магнитные (произведение индукции B и коэрцитивной силы H (BH)_{max}, коэрцитивная сила по индукции H_C^B и намагниченности H_C^M , остаточная индукция B_r) и механические свойства (предел прочности при растяжении σ_B , относительное удлинение δ) которого будут зависеть исключительно от качества получения исходного сырья. СЭМ-изображения микроструктуры «зеленых» деталей, которые были классифицированы по результатам томографии как не имеющие внутренних дефектов, представлены на рис. 6.

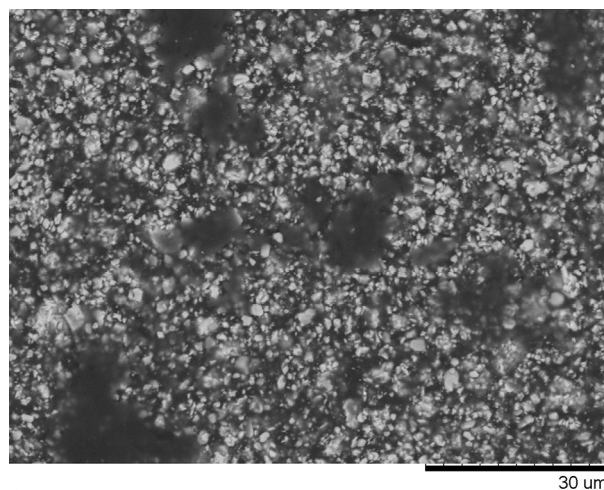


Рис. 6. Микроструктура «зеленой» заготовки образца постоянного магнита на основе гексаферрита стронция

Fig. 6. Microstructure of strontium hexaferrite permanent magnet green body sample

⁴ Характер изменения режимов заливки гранулята и значение повышения давления прессования являются коммерческой тайной и не могут быть опубликованы в статье. [The nature of the change of granulate pouring modes and the value of increasing pressing pressure are commercial secrets and cannot be published in the article.]

На данных изображениях видно, что микроструктура «зеленой» детали наследует структуру гранулята: частицы порошка гексаферрита стронция распределены в теле промежуточной детали равномерно, но при этом возникают крупные области с недошедшим в них порошком. Размеры подобных областей достигают 30–40 мкм в диаметре. Наличие данного дефекта является нежелательным, т.к. на следующем этапе дебиндинга удаление первичного связующего может привести к образованию крупных пор, которые могут не только остаться в конечном изделии, но и способствовать короблению и растрескиванию деталей при усадке ввиду ослабления каркаса на основе вторичного связующего, преимущественно состоящего из полиамида.

В процессе подбора наиболее эффективной среды и параметров удаления полиамида из промежуточных заготовок был получен график изменения массы «зеленой» детали от времени, представленный на рис. 7.

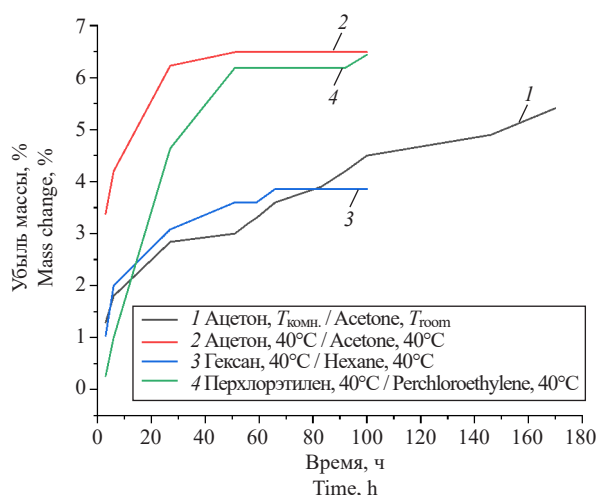


Рис. 7. Изменение массы «зеленых» деталей на основе гексаферрита стронция в процессе дебиндинга в зависимости от времени выдержки

Fig. 7. Mass change of strontium hexaferrite permanent magnet green bodies samples during the debinding process depending on duration of debinding stage

На основе полученной зависимости можно сделать вывод о том, что оптимальными средами удаления первичного связующего являются перхлорэтилен и ацетон. При этом желательно ускорять процесс взаимодействия «зеленой» детали и растворителя путем повышения температуры окружающей среды до 40°C. Образцы, прошедшие стадию дебиндинга в ацетоне при комнатной температуре (20°C), содержали первичное связующее на уровне 1–2 мас. % даже после 170 ч выдержки. В сравнении с результатами работ, посвященных

исследованию эффективных режимов дебиндинга, использование гексана не привело к положительному результату: выдержка в течение 100 ч позволила удалить только 4 мас. % связки [24, 25]. Кроме того, растворитель вступал в активное взаимодействие с деталью, что привело к формированию белого налета на ее поверхности. Это обусловлено тем, что растворение парафина в гексане представляет из себя гетерогенную процедуру, которая наблюдается на границе фазового раздела между жидкой и твердой субстанциями с возможным выпадением осадка [26].

Снимок микроструктуры «коричневой» заготовки, которая были получена из «зеленой» детали в процессе дебиндинга, показан на рис. 8.

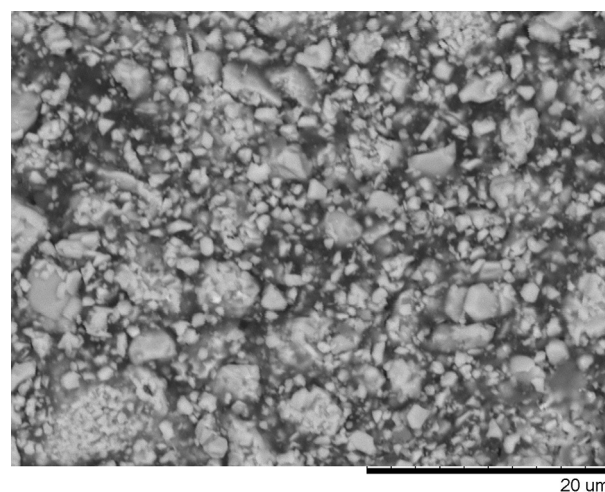


Рис. 8. Микроструктура «коричневой» заготовки образца постоянного магнита на основе гексаферрита стронция

Fig. 8. Microstructure of strontium hexaferrite permanent magnet brown body sample

На полученном изображении видно, что вторая промежуточная заготовка также состоит из порошка гексаферрита стронция и органического связующего. В отличие от структуры гранулятов и «зеленых» деталей «коричневые» заготовки не содержат первичное связующее. На данном этапе вторичное связующее выступает в роли каркаса, что делает промежуточные детали более хрупкими. Структура «коричневой» детали характеризуется наличием связанных открытых пор, которая необходима для обеспечения равномерной усадки на этапе спекания.

Спекание «коричневых» деталей на основе гексаферрита стронция позволило получить магниты с требуемой геометрией 10 × 10 × 5 мм. Анализ содержания примесей в образцах после спекания показал, что материал не подвергся загрязнению

углеродом, который часто входит в состав деталей из различных материалов из связующего вещества: процентное содержание углерода составило 0.014 мас. %. Данный факт свидетельствует о том, что связующее на основе парафина и полиамида может быть использовано для создания чистых материалов методом PIM-технологии.

Плотность магнитов на основе гексаферрита стронция после спекания составила 4.2 г/см^3 . Данное значение составляет 80% от теоретического значения [27]. Вероятно, плотность, близкую к теоретической, возможно будет достичь путем применения промышленного оборудования для смешивания порошков и органического связующего, которое позволит равномерно распределять частицы внутри гранулята и «зеленых» деталей.

Магнитные свойства объемных образцов на основе порошка гексаферрита стронция для сплава, полученного методом PIM-технологии, составили по остаточной индукции $B_r = 0.12 \text{ Тл}$, коэрцитивной силе по индукции $H_C^B = 85.7 \text{ кА/м}$, коэрцитивной силе по намагниченности $H_C^M = 298.4 \text{ кА/м}$. Величина коэрцитивной силы по намагниченности превысила значение, устанавливаемое требованиями нормативно-технической документации на данную величину для изотропных постоянных магнитов на основе гексаферрита бария⁵. Однако значения остаточной индукции и коэрцитивной силы по индукции остались на уровне 70% от значений, указанных в нормативно-технической литературе. Повышение уровня коэрцитивной силы может быть достигнуто в первую очередь с помощью уменьшения времени спекания магнитов: будет предотвращен рост отдельных кристаллитов, которые в данном случае выступают в роли однодоменных частиц.

Несмотря на отсутствие крупных дефектов в виде изменения геометрии или появления трещин в деталях на основе гексаферрита стронция, деградация магнитных свойств по сравнению с исходным порошком обусловлена дефектами микроструктуры деталей, прошедших этап спекания (рис. 9).

На снимках СЭМ видно, что конечное изделие представлено в виде большого количества крупных агломератов, которые образованы в процессе спекания мелкозернистого однодоменного порошка. Между агломератами заметны поры с размерами порядка 2–4 мкм, которые не удалось

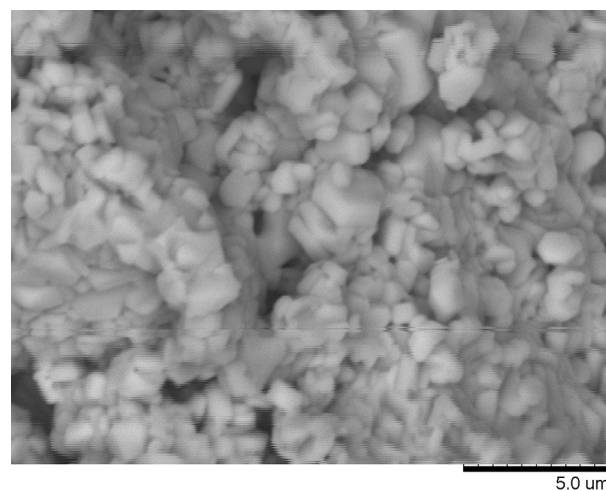


Рис. 9. Микроструктура спекленного постоянного магнита на основе гексаферрита стронция, полученного методом PIM-технологии

Fig. 9. Microstructure of sintered strontium hexaferrite permanent magnet obtained by PIM technology

удалить в процессе высокотемпературной обработки. Наличие пор, негативно влияющих не только на механические и функциональные, но и на магнитные свойства, возможно предотвратить путем подготовки сырья с использованием достаточного количества порошка (от 4 кг) и промышленных грануляторов. Данная задача также может быть решена методом горячего изостатического прессования, который позволяет «залечивать» микротрещины и поры для увеличения плотности и механических характеристик деталей [28].

Вероятно, уровень магнитных параметров спекленного изделия можно увеличить путем уменьшения времени выдержки материала в процессе спекания. Это позволит предотвратить рост однодоменных кристаллитов и оставить структуру финальной детали схожей со структурой исходного сырья.

В процессе исследования фазового состава магнитов после спекания был выявлен дополнительный фактор снижения магнитных свойств. На рентгеновской дифрактограмме образца постоянного магнита на основе гексаферрита стронция, представленной на рис. 10, присутствуют дополнительные линии гематита Fe_2O_3 , содержание которого в образце оказалось равным 2 мас. %. Количество основной ферромагнитной фазы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ составило 98 мас. %.

⁵ ГОСТ 24063-80. Государственный стандарт Союза ССР. Ферриты магнитотвердые. Марки и основные параметры. М.: Государственный комитет СССР по стандартам; 1986. 14 с. [GOST 24063-80. State Standard of the USSR. Magnetically hard ferrites. Brands and main parameters. Moscow: USSR State Committee for Standards; 1986. 14 p.]

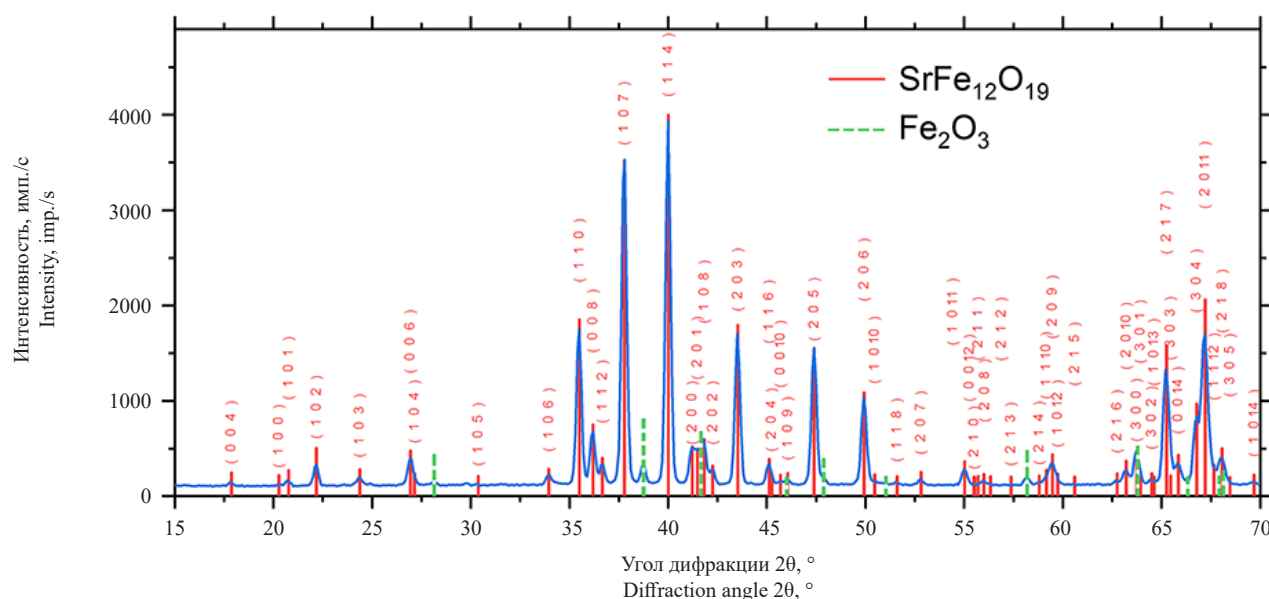


Рис. 10. Рентгенограмма образца постоянных магнитов на основе гексаферрита стронция, полученного методом ПИМ-технологии

Fig. 10. X-ray diffraction of strontium hexaferrite permanent magnet obtained by PIM technology

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе исследования микроструктуры и магнитных свойств порошка гексаферрита стронция установлено, что предложенная технология получения данного материала может быть использована для изготовления сырья для ПИМ-технологии и стереолитографии.

В ходе проведения контроля промежуточных и финальных деталей, полученных методом инъекционного формования гранулятов, высоконаполненных керамическим порошком, сделан вывод, что метод ПИМ является перспективной технологией для производства постоянных магнитов на основе гексаферрита стронция. Для промышленного внедрения данного метода требуется оптимизировать процессы получения гранулята. Это будет реализовано в дальнейшем исследовании за счет применения специализированного оборудования для получения гранулята. Промышленное оборудование для производства сырья должно работать в непрерывном режиме и требует загрузки порошка в количестве 2–3 кг, что позволит обеспечить более равномерное распределение частиц гексаферрита стронция в связке на основе полиамида и парафина. Кроме того, по сравнению с методом ручного смешивания применение гранулятора позволит исключить влияние человеческого фактора на однородность распределения частиц порошка и получить гранулят высокого качества. Также возможно оптимизировать

режим спекания «коричневых» деталей с целью предотвращения образования пор и роста однодоменных частиц гексаферрита стронция. Это может быть достигнуто за счет снижения температуры спекания и снижения скорости нагрева на участке до 500°C, в ходе которого происходит удаление вторичного связующего и технологических добавок.

Отработка данного процесса с использованием гранулята, наполненного порошками гексаферрита стронция, и решение обозначенных проблем, возможно, позволит перейти к использованию указанного материала в качестве связующего для разработки фидстока на основе порошков сплава системы Sm–Co и производства редкоземельных постоянных магнитов марки KC25.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 23-73-00114.

Acknowledgments

The work was financially supported by the Russian Science Foundation, project No. 23-73-00114.

Вклад авторов

Б.Д. Чернышев — синтез порошка гексаферрита стронция, получение постоянных магнитов методом ПИМ, обработка результатов, подготовка статьи.

И.В. Щетинин — анализ микроструктуры, фазового состава и магнитных свойств образцов.

Authors' contributions

B.D. Chernyshev — synthesis of strontium hexaferrite powder, production of permanent magnets by PIM technology, processing the results, and writing the text of the article.

I.V. Schetinin — analysis of the microstructure, phase composition, and magnetic properties of samples.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Altafia M., Sharifia E.M., Ghasemi A. The effect of various heat treatments on the magnetic behavior of the Fe-Cr-Co magnetically hard alloy. *J. Magn. Magn. Mater.* 2020;507:166837. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166837>
2. Takagi K., Soda R., Jinno M., Yamaguchi W. Possibility of high-performance $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ sintered magnets by low-oxygen powder metallurgy process. *J. Magn. Magn. Mater.* 2020;506:166811. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166811>
3. Pandian S., Chandrasekaran V., Markandeyulu G., Iyer K.J.L., Rama Rao K.V.S. Effect of Co, Dy and Ga on the magnetic properties and the microstructure of powder metallurgically processed Nd-Fe-B magnets. *J. Magn. Magn. Mater.* 2004;364(1–2):295–303. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00541-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00541-3)
4. Luk P.C.-K., Abdulrahman H.A., Xia B. Low-cost high-performance ferrite permanent magnet machines in EV applications: A comprehensive review. *eTransportation*. 2020;6:100080–100093. <https://doi.org/10.1016/j.etrans.2020.100080>
5. Najafinezhad A., Abdellahi M., Samandari S.S., Ghayour H., Khandan A. Hydroxyapatite- M-type strontium hexaferrite: A new composite for hyperthermia applications. *J. Alloys Compound*. 2018;734:290–300. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.138>
6. Kumar S.S., Kumar R.S., Kumari P., Ranga N., Manash A., Kumari R. Structural, ferromagnetic, ferroelectric, and biomedical behaviour of yttrium doped strontium hexaferrite ($\text{SrFe}_{12-x}\text{Y}_x\text{O}_{19}$) nano materials, assisted with sol-gel cost effective technique. *Physica Scripta*. 2023;98(11):115015. <https://doi.org/10.1088/1402-4896/acfce7>
7. Остроушко А.А., Гагарин И.Д., Кудюков Е.В., Жуланова Т.Ю., Пермякова А.Е., Русских О.В. Получение материалов на основе гексаферрита стронция методом растворного горения: воздействие возникающих в прекурсорах зарядов и внешнего магнитного поля. *Журн. неорган. химии*. 2024;69(2):143–154. <https://doi.org/10.31857/S0044457X24020013>
8. Zaitsev D.D., Kazin P.E., Gravchikova E.A., Trusov L.A., Kushnir S.E., Tretyakova Y.D., Jansen M. Synthesis of magnetic glass ceramics containing fine $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ particles. *Mendeleev Communications*. 2004;14(4):171–173. <https://doi.org/10.1070/MC2004v014n04ABEH001971>
9. Jing Y., Jia L., Zhenga Y., Zhanga H. Hydrothermal synthesis and competitive growth of flake-like M-type strontium hexaferrite. *RSC Adv*. 2019;57(9):33388–33394. <https://doi.org/10.1039/C9RA06246G>
10. Shirmahd H., Aboutalebi M., Seyedein S.H., Adeli M. Synthesis of strontium hexaferrite ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) method and investigation of the effect of milling on morphology and magnetic properties. *Ceram. Int*. 2024;50(20):38542–38549. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.07.222>
11. Yu Z., Zhou N., Sun Y., Chen Z., Gong H., Shen B. Preparation of high-performance M-type strontium hexaferrites by ceramic method by optimizing the particle size of raw materials. *Solid State Sci*. 2023;144:107309. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2023.107309>

REFERENCES

1. Altafia M., Sharifia E.M., Ghasemi A. The effect of various heat treatments on the magnetic behavior of the Fe-Cr-Co magnetically hard alloy. *J. Magn. Magn. Mater.* 2020;507:166837. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166837>
2. Takagi K., Soda R., Jinno M., Yamaguchi W. Possibility of high-performance $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ sintered magnets by low-oxygen powder metallurgy process. *J. Magn. Magn. Mater.* 2020;506:166811. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166811>
3. Pandian S., Chandrasekaran V., Markandeyulu G., Iyer K.J.L., Rama Rao K.V.S. Effect of Co, Dy and Ga on the magnetic properties and the microstructure of powder metallurgically processed Nd-Fe-B magnets. *J. Magn. Magn. Mater.* 2004;364(1–2):295–303. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00541-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00541-3)
4. Luk P.C.-K., Abdulrahman H.A., Xia B. Low-cost high-performance ferrite permanent magnet machines in EV applications: A comprehensive review. *eTransportation*. 2020;6:100080–100093. <https://doi.org/10.1016/j.etrans.2020.100080>
5. Najafinezhad A., Abdellahi M., Samandari S.S., Ghayour H., Khandan A. Hydroxyapatite- M-type strontium hexaferrite: A new composite for hyperthermia applications. *J. Alloys Compound*. 2018;734:290–300. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.138>
6. Kumar S.S., Kumar R.S., Kumari P., Ranga N., Manash A., Kumari R. Structural, ferromagnetic, ferroelectric, and biomedical behaviour of yttrium doped strontium hexaferrite ($\text{SrFe}_{12-x}\text{Y}_x\text{O}_{19}$) nano materials, assisted with sol-gel cost effective technique. *Physica Scripta*. 2023;98(11):115015. <https://doi.org/10.1088/1402-4896/acfce7>
7. Ostroushko A.A., Gagarin I.D., Kudryukov E.V., et al. Preparation of strontium hexaferrite based materials by solution combustion: the effect of charges arising in precursors and an external magnetic field. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2024;69(2):141–150. <https://doi.org/10.1134/s003602362360301x> [Original Russian Text: Ostroushko A.A., Gagarin I.D., Kudryukov E.V., Zhulanova T.Y., Permyakova A.E., Russkikh O.V. Preparation of strontium hexaferrite based materials by solution combustion: the effect of charges arising in precursors and an external magnetic field. *Journal of Inorganic Chemistry = Zhurnal neorganicheskoi khimii*. 2024;69(2):143–154 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0044457X24020013>]
8. Zaitsev D.D., Kazin P.E., Gravchikova E.A., Trusov L.A., Kushnir S.E., Tretyakova Y.D., Jansen M. Synthesis of magnetic glass ceramics containing fine $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ particles. *Mendeleev Communications*. 2004;14(4):171–173. <https://doi.org/10.1070/MC2004v014n04ABEH001971>
9. Jing Y., Jia L., Zhenga Y., Zhanga H. Hydrothermal synthesis and competitive growth of flake-like M-type strontium hexaferrite. *RSC Adv*. 2019;57(9):33388–33394. <https://doi.org/10.1039/C9RA06246G>
10. Shirmahd H., Aboutalebi M., Seyedein S.H., Adeli M. Synthesis of strontium hexaferrite ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) method and investigation of the effect of milling on morphology and magnetic properties. *Ceram. Int*. 2024;50(20):38542–38549. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.07.222>

12. Green M.L. Powder metallurgy processing of CrCoFe permanent magnet alloys containing 5–25 wt. % Co. *J. Appl. Phys.* 1982;53(3):2398–2400. <https://doi.org/10.1063/1.330824>
13. Shatsov A.A. Powder materials of the Fe – Cr – Co system. *Met. Sci. Heat Treat.* 2004;46(3–4):152–155. <https://doi.org/10.1023/B:MSAT.0000036668.48856.02>
14. Kaneko H., Sherwood R.C., Wong C.C. New Ductile Permanent Magnet of Fe-Cr-Co System. *AIP Conf. Proc.* 1972;5(1):1088–1092. <https://doi.org/10.1063/1.2953814>
15. Volegov A.S., Andreev S.V., Selezneva N.V., Ryzhikhin I.A., Kudrevatykh N.V., Mädler L., Okulov I.V. Additive manufacturing of heavy rare earth free high-coercivity permanent magnets. *Acta Materialia.* 2020;188:733–739. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.02.058>
16. Shumkin S.S., Sitnov V.V., Kamynin A.V., Chernyshov B.D., Semenov M.Y., Nikolaichik V.I. Composition and Operating Properties of Hard Magnetic Materials Based on Alloys of the Sm – Co – Cu – Fe – Zr System Obtained with the Use of Recoverable Resources. *Met. Sci. Heat Treat.* 2022;63: 479–485. <https://doi.org/10.1007/s11041-022-00715-y>
17. Пархоменко А.В., Амосов А.П., Самборук А.Р. Научная технология инжекционного порошкового формования металлических изделий (МИМ-технология). *Научные технологии в машиностроении.* 2012;12(18):8–13.
18. Байдаров С.Ю., Камынин А.В., Крапошин В.С., Чернышев Д.Л. Проблемы развития МИМ-технологии в России в области производства постоянных магнитов. *Металловедение и термическая обработка металлов.* 2019;9(771):34–37.
19. Malas A., Isakov D., Couling K., Gibbons G.J. Fabrication of High Permittivity Resin Composite for Vat Photopolymerization 3D Printing: Morphology, Thermal, Dynamic Mechanical and Dielectric Properties. *Materials.* 2019;12(23):3818–3833. <https://doi.org/10.3390/ma12233818>
20. Костин Д.В., Амосов А.П., Самборук А.Р., Чернышев Б.Д. Влияние способа получения металлических порошков на микроструктуру и текучесть гранулята магнитотвердого сплава. *Научные технологии в машиностроении.* 2021;9(123): 3–7. <https://doi.org/10.30987/2223-4608-2021-9-3-7>
21. Костишин В.Г., Андреев В.Г., Читанов Д.Н., Тимофеев А.В., Адамцов А.Ю., Алексеев А.А. Исследование влияния длительности измельчения порошков гексаферрита стронция на микроструктуру и свойства магнитов на их основе. *Журн. технической физики.* 2015;8:91–93.
22. Ермакова Л.В., Кузнецова Д.Е., Поплевин Д.С., Смыслова В.Г., Карпюк П.В., Соколов П.С., Досовицкий Г.А., Чижевская С.В. Влияние акрилатного мономера на характеристики фотополимеризуемых суспензий для получения керамики из стабилизированного ZrO₂. *Стекло и керамика.* 2022;95(10):03–10. <https://doi.org/10.14489/glc.2022.10.pp.003-010>
23. Hostaša J., Schwentenwein M., Toci G., Esposito L., Brouczek D., Piancastelli A., Pirri A., Patrizi B., Vannini M., Biasini V. Transparent laser ceramics by stereolithography. *Scr. Mater.* 2020;187: 194–196. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.06.006>
24. Rolere S., Soupremanien U., Bohnke M., Dalmaso M., Delafosse C., Laucourt R. New insights on the porous network created during solvent debinding of powder injection-molded (PIM) parts, and its influence on the thermal debinding efficiency. *J. Mater. Process. Technol.* 2021;295:117163–117173. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2021.117163>
25. Basir A., Sulong A.B., Jamadon N.H., Muhamad N. Feedstock properties and debinding mechanism of yttria-stabilized zirconia/stainless steel 17-4PH micro-components fabricated via two-component micro-powder injection molding process. *Ceram. Int.* 2021;47(14):20476–20485. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.057>
11. Yu Z., Zhou N., Sun Y., Chen Z., Gong H., Shen B. Preparation of high-performance M-type strontium hexaferrites by ceramic method by optimizing the particle size of raw materials. *Solid State Sci.* 2023;144:107309. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2023.107309>
12. Green M.L. Powder metallurgy processing of CrCoFe permanent magnet alloys containing 5–25 wt. % Co. *J. Appl. Phys.* 1982;53(3):2398–2400. <https://doi.org/10.1063/1.330824>
13. Shatsov A.A. Powder materials of the Fe – Cr – Co system. *Met. Sci. Heat Treat.* 2004;46(3–4):152–155. <https://doi.org/10.1023/B:MSAT.0000036668.48856.02>
14. Kaneko H., Sherwood R.C., Wong C.C. New Ductile Permanent Magnet of Fe-Cr-Co System. *AIP Conf. Proc.* 1972;5(1):1088–1092. <https://doi.org/10.1063/1.2953814>
15. Volegov A.S., Andreev S.V., Selezneva N.V., Ryzhikhin I.A., Kudrevatykh N.V., Mädler L., Okulov I.V. Additive manufacturing of heavy rare earth free high-coercivity permanent magnets. *Acta Materialia.* 2020;188:733–739. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.02.058>
16. Shumkin S.S., Sitnov V.V., Kamynin A.V., Chernyshov B.D., Semenov M.Y., Nikolaichik V.I. Composition and Operating Properties of Hard Magnetic Materials Based on Alloys of the Sm – Co – Cu – Fe – Zr System Obtained with the Use of Recoverable Resources. *Met. Sci. Heat Treat.* 2022;63: 479–485. <https://doi.org/10.1007/s11041-022-00715-y>
17. Parkhomenko A.V., Amosov A.P., Samboruk A.R. Science intensive technology of metallic parts powder injection molding (MIM technology). *Nauchnye tekhnologii v mashinostroyeni* = *High-Tech Technologies in Mechanical Engineering.* 2012;12(18):8–13 (in Russ.).
18. Baidarov S.Yu., Kamynin A.V., Kraposhin V.S., Chernyshev D.L. Problems of development of MIM technology in Russia as applied to production of permanent magnets. *Met. Sci. Heat Treat.* 2020;61(9–10):559–562. <https://doi.org/10.1007/s11041-020-00461-z> [Original Russian Text: Baidarov S.Yu., Kamynin A.V., Kraposhin V.S., Chernyshev D.L. Problems of development of MIM technology in Russia as applied to production of permanent magnets. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov* 2019;9(771):34–37 (in Russ.).]
19. Malas A., Isakov D., Couling K., Gibbons G.J. Fabrication of High Permittivity Resin Composite for Vat Photopolymerization 3D Printing: Morphology, Thermal, Dynamic Mechanical and Dielectric Properties. *Materials.* 2019;12(23):3818–3833. <https://doi.org/10.3390/ma12233818>
20. Kostin D.V., Amosov A.P., Samboruk A.R., Chernyshev B.D. Influence of metal powder production method on microstructure and fluidity of magnetically alloy granulate. *Nauchnye tekhnologii v mashinostroyeni* = *High-Tech Technologies in Mechanical Engineering.* 2021;9(123):3–7 (in Russ.).
21. Kostishin V.G., Andreev V.G., Chitanov D.N., et al. Analysis of the effect of crushing of strontium hexaferrite powders in a vibratory mill on the properties of magnets on their basis. *Tech. Phys.* 2015;60(8): 1194–1197. <https://doi.org/10.1134/S1063784215080149> [Original Russian Text: Kostishin V.G., Andreev V.G., Chitanov D.N., Timofeev A.V., Adamtsov A.Yu., Alekseev A.A. Study of the influence of grinding modes of strontium hexaferrite powders in a vibration mill on the properties of magnets based on them. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki.* 2015;8:91–93 (in Russ.).]
22. Ermakova L.V., Kuznetsova D.E., Poplevin D.S., et al. Effect of Acrylate Monomer on the Characteristics of Photopolymerizable Suspensions for Obtaining Ceramic from Stabilized ZrO₂. *Glass Ceram.* 2023;79:395–400. <https://doi.org/10.1007/s10717-023-00520-w>

26. Maryisheva M.A., Aleksanyan I.Yu., Nugmanov A.H.-H., Titova L.M., Maksimenko Y.A. Kinetics of technical paraffin dissolution in hexane and the specific heat of vaporization of a hexane-paraffin composition in the production of food paraffin. *Scientific journal NRU ITMO Series "Processes and Food Production Equipment."* 2022;1:12–21 (in Russ.). <https://doi.org/10.17586/2310-1164-2022-15-1-12-21>
27. García-Martín E., Granados-Miralles C., Ruiz-Gómez S., Pérez L., Campo A., Guzmán-Mínguez J.C., Fernández C.J., Quesada A., Fernández J.F., Serrano A. Dense strontium hexaferrite-based permanent magnet composites assisted by cold sintering process. *J. Alloys Compound.* 2022;917:165531. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2309.16038>
28. Benzing J., Hrabec N., Quinn T., White R., Rentz R., Ahlfors M. Hot isostatic pressing (HIP) to achieve isotropic microstructure and retain as-built strength in an additive manufacturing titanium alloy (Ti-6Al-4V). *Mater. Lett.* 2019;257:126690–126695. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126690>
- [Original Russian Text: Ermakova L.V., Kuznetsova D.E., Poplevin D.S., Smyslova V.G., Karpyuk P.V., Sokolov P.S., Dosovitskii G.A., Chizhevskaya S.V. Effect of Acrylate Monomer on the Characteristics of Photopolymerizable Suspensions for Obtaining Ceramic from Stabilized ZrO₂. *Steklo i keramika.* 2022;95(10):03–10 (in Russ.). <https://doi.org/10.14489/glc.2022.10.pp.003-010>]
23. Hostaša J., Schwentenwein M., Toci G., Esposito L., Brouczek D., Piancastelli A., Pirri A., Patrizi B., Vannini M., Biasini V. Transparent laser ceramics by stereolithography. *Scr. Mater.* 2020;187:194–196. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.06.006>
24. Rolere S., Soupremanien U., Bohnke M., Dalmasso M., Delafosse C., Laucournet R. New insights on the porous network created during solvent debinding of powder injection-molded (PIM) parts, and its influence on the thermal debinding efficiency. *J. Mater. Process. Technol.* 2021;295:117163–117173. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2021.117163>
25. Basir A., Sulong A.B., Jamadon N.H., Muhamad N. Feedstock properties and debinding mechanism of yttria-stabilized zirconia/ stainless steel 17-4PH micro-components fabricated via two-component micro-powder injection molding process. *Ceram. Int.* 2021;47(14):20476–20485. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.057>
26. Maryisheva M.A., Aleksanyan I.Yu., Nugmanov A.H.-H., Titova L.M., Maksimenko Y.A. Kinetics of technical paraffin dissolution in hexane and the specific heat of vaporization of a hexane-paraffin composition in the production of food paraffin. *Scientific journal NRU ITMO Series "Processes and Food Production Equipment."* 2022;1:12–21. <https://doi.org/10.17586/2310-1164-2022-15-1-12-21>
27. García-Martín E., Granados-Miralles C., Ruiz-Gómez S., Pérez L., Campo A., Guzmán-Mínguez J.C., Fernández C.J., Quesada A., Fernández J.F., Serrano A. Dense strontium hexaferrite-based permanent magnet composites assisted by cold sintering process. *J. Alloys Compound.* 2022;917:165531. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2309.16038>
28. Benzing J., Hrabec N., Quinn T., White R., Rentz R., Ahlfors M. Hot isostatic pressing (HIP) to achieve isotropic microstructure and retain as-built strength in an additive manufacturing titanium alloy (Ti-6Al-4V). *Mater. Lett.* 2019;257:126690–126695. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126690>

Об авторах

Чернышев Богдан Дмитриевич, аспирант кафедры физического материаловедения, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (НИТУ МИСИС) (119049, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 4, стр. 1); научный сотрудник лаборатории металлургических процессов, АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» им. Н.П. Сажина» (АО «Гиредмет») (111524, Россия, Москва, ул. Электродная, д. 2, стр. 1). E-mail: BDmChernyshev@rosatom.ru. Scopus Author ID 57219974902, SPIN-код РИНЦ 5059-3811, <https://orcid.org/000-0003-4129-3420>

Щетинин Игорь Викторович, к.т.н., доцент кафедры физического материаловедения, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (НИТУ МИСИС) (119049, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 4, стр. 1). E-mail: ingvvar@gmail.com. Scopus Author ID 36053563600, ResearcherID A-2270-2012, SPIN-код РИНЦ 8382-7666, <https://orcid.org/0000-0002-0281-2497>

About the Authors

Bogdan D. Chernyshev, Postgraduate Student, Department of Physical Materials Science, National University of Science and Technology MISIS (NUST MISIS) (4-1, Leninskii pr., Moscow, 119049, Russia); Research Scientist, Laboratory of Metallurgical Processes, Giredmet (2-1, Elektrodnaia ul., Moscow, 111524, Russia). E-mail: BDmChernyshev@rosatom.ru. Scopus Author ID 57219974902, RSCI SPIN-code 5059-3811, <https://orcid.org/000-0003-4129-3420>

Igor V. Schetinin, Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Physical Materials Science, National University of Science and Technology MISIS (NUST MISIS) (4-1, Leninskii pr., Moscow, 119049, Russia). E-mail: ingvvar@gmail.com. Scopus Author ID 36053563600, ResearcherID A-2270-2012, RSCI SPIN-code 8382-7666, <https://orcid.org/0000-0002-0281-2497>

Аналитические методы в химии и химической технологии
Analytical methods in chemistry and chemical technology

УДК 615.072

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-3-276-288>

EDN DNWEEB



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Количественное определение 8-метоксипсоралена в мягкой лекарственной форме методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

А. Алсайд, А.А. Прежедромирская✉, Е.А. Шняк, С.А. Кедик

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

✉ Автор для переписки, e-mail: a.a.pregedromirskaya@ipt.ru.com

Аннотация

Цель. Разработка и валидация методики количественного определения 8-метоксипсоралена в мягкой лекарственной форме в соответствии с требованиями Государственной Фармакопеи Российской Федерации XV издания и Фармакопеи Евразийского экономического союза.

Методы. Количественное определение 8-метоксипсоралена проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на приборе «Chromaster 5000» (Hitachi, Япония) с диодно-матричным детектором. Хроматографирование выполняли на колонке Kromasil EternityXT-5-C18, 5 мкм, 250 × 4.6 мм в изократическом режиме с подвижной фазой ацетонитрил/вода в соотношении 50 : 50% (об/об). Скорость потока составляла 1.0 мл/мин, длина волны детектирования — 250 нм.

Результаты. Установлено, что экстракция активного вещества из геля под действием ультразвука при температуре 40°C в течение 15 мин с использованием ацетонитрила является наиболее оптимальным условием для извлечения 8-метоксипсоралена. Наилучшее пиковое разрешение 8-метоксипсоралена было достигнуто при анализе геля на длине волны 250 нм с помощью обращенно-фазового сорбента с октадецильной фазой (C₁₈), привитой к силикагелю. Использование в качестве подвижной фазы смеси ацетонитрил/вода в объемном соотношении 50 : 50% позволило обеспечить минимальное время хроматографирования при сохранении оптимального разрешения. По данным валидационных процедур установлено, что методика специфична, линейна ($R^2 > 0.997$) и воспроизводима (относительное стандартное отклонение составило $\leq 3.0\%$). Точность аналитической методики составила от 98.26% до 101.02%, а значения пределов обнаружения и количественного определения — 0.006 и 0.020 мкг/мл соответственно. Разработанная методика количественного определения показала свою устойчивость при варьировании как температуры колонки, так и скорости потока на $\pm 5\%$.

Выводы. Методика количественного определения 8-метоксипсоралена была эффективно реализована с использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии и обладает рядом преимуществ по сравнению с ранее описанными методиками. Эти преимущества заключаются в сокращении времени анализа, увеличении чувствительности и эффективности, что позволяет применять разработанную методику для оценки количественного содержания 8-метоксипсоралена в мягкой лекарственной форме — геле при лечении псориаза.

Ключевые слова

8-метоксипсорален, метоксален, 8-МОП, мягкая лекарственная форма, гель, количественное определение, высокоэффективная жидкостная хроматография, валидация

Поступила: 31.10.2024
Доработана: 15.01.2025
Принята в печать: 03.04.2025

Для цитирования

Алсайд А., Прежедромирская А.А., Шняк Е.А., Кедик С.А. Количественное определение 8-метоксипсоралена в мягкой лекарственной форме методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. *Тонкие химические технологии*. 2025;20(3):276–288. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-3-276-288>

RESEARCH ARTICLE

Quantitative determination of 8-methoxypsoralene in mild dosage form by high-performance liquid chromatography

Adnan Alsayed, Anastasiya A. Prezhedromirskaya✉, Elizaveta A. Shnyak, Stanislav A. Kedik

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119454 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: a.a.pregedromirskaya@ipt.ru.com

Abstract

Objectives. To develop and validate a method for the quantitative determination of 8-methoxypsoralen in a soft dosage form in accordance with the requirements of the State Pharmacopoeia of the Russian Federation, 15th edition, and the Pharmacopoeia of the Eurasian Economic Union.

Methods. Quantitative determination of 8-methoxypsoralen was performed by high-performance liquid chromatography on a Chromaster 5000 (Hitachi, Japan) with a diode array detector. Chromatography was performed on a Kromasil EternityXT-5-C18, 5 μ m, 250 $\times$ 4.6 mm column in isocratic mode with a mobile phase of acetonitrile/water in a ratio of 50 : 50% (v/v). The flow rate was 1.0 mL/min, while the detection wavelength was 250 nm.

Results. The optimal condition for the extraction of 8-methoxypsoralen was found to be ultrasonic gel extraction at 40°C for 15 min using acetonitrile. The best peak resolution of 8-methoxypsoralen was achieved during gel analysis at 250 nm using a reversed-phase sorbent with an octadecyl phase (C18) grafted onto silica gel. The acetonitrile/water mixture was used as a mobile phase in a volume ratio of 50 : 50% to minimize chromatography time while maintaining optimal resolution. From the validation procedures, it was confirmed that the method is specific, linear ($R^2 > 0.997$) and reproducible (relative standard deviation was $\leq 3.0\%$). The accuracy of the analytical method was from 98.26% to 101.02%, while the values of the detection and quantitative determination limits were 0.006 and 0.020 μ g/mL, respectively. The developed quantitative determination method demonstrated its stability when varying as the column temperature and flow rate by $\pm 5\%$.

Conclusions. As effectively implemented using the high-performance liquid chromatography method, the method for quantitative determination of 8-methoxypsoralen has a number of advantages over the previously described methods, including reduced analysis time, as well as increased sensitivity and effectiveness, which makes it possible to apply the developed method in assessing the quantitative content of 8-methoxypsoralen in a soft dosage form—gel for the treatment of psoriasis.

Keywords

8-methoxypsoralen, methoxalen, 8-MOP, mild dosage form, gel, quantitative determination, high-performance liquid chromatography, validation

Submitted: 31.10.2024

Revised: 15.01.2025

Accepted: 03.04.2025

For citation

Alsayed A., Prezhedromirskaya A.A., Shnyak E.A., Kedik S.A. Quantitative determination of 8-methoxypsoralene in mild dosage form by high-performance liquid chromatography. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2025;20(3):276–288. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-3-276-288>

ВВЕДЕНИЕ

Псоралены — это природные фуранокумарины, которые содержатся в таких лекарственных растениях, как псоралея лецинолистная (*Psoralea corylifolia* L.), фикус карийский (*Ficus carica* L.) и фикус черешковый (*Ficus petiolaris* L.), амми большая (*Ammi majus* L.) и борщевик Сосновского (*Heracleum sosnowskyi* L.). Они нашли широкое применение в фотохимиотерапии (англ. Psoralen UltraViolet A (PUVA)), которая заключается в использовании псораленов в качестве фотосенсибилизатора в сочетании с ультрафиолетовым (УФ) излучением в области длин волн 320–400 нм [1]. Показания к фототерапии включают эпидермальные заболевания, такие как atopический дерматит [2], псориаз [3], витилиго [4], фотодерматозы, грибвидный микоз [5] и заболевания, обусловленные глубоким поражением кожных покровов (например, склеродермия).

Наиболее часто используемым в этом подходе фотосенсибилизатором является 8-метоксипсорален (8-МОП), который считается одним из лучших генераторов синглетного кислорода и супероксидных радикалов среди псораленов [6]. 8-МОП активируется УФ-излучением с образованием пиримидиновых соединений внутри клеток (рис. 1). Одна молекула псоралена сначала интеркалирует в двойную цепь ДНК; затем при УФ-облучении поглощается один фотон света, за которым следует связывание основания тимина и поглощение дополнительного фотона света, связывание другого основания тимина и т.д. Сшивку ДНК–псорален ингибирует репликацию ДНК и вызывает остановку клеточного цикла [7]. Это вызывает ряд антипролиферативных, антиангиогенных, апоптотических и иммуносупрессивных эффектов [8].

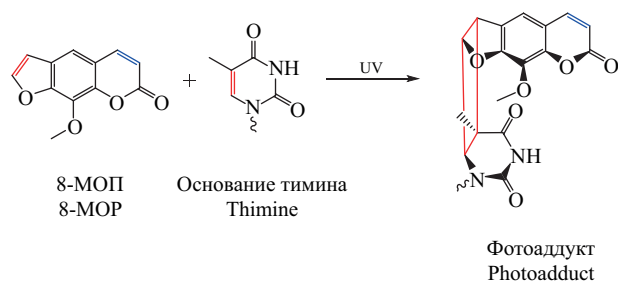


Рис. 1. Структурная формула 8-МОП и его фотоприсоединение к ДНК

Fig. 1. Chemical structure of 8-MOP and its photoaddition to DNA

В ходе исследований, в которых сравнивалась эффективность методов лечения, было обнаружено, что пероральный прием PUVA-раствора более эффективен, чем парентеральный прием [9]. Однако

при этом возможно появление побочных эффектов со стороны желудочно-кишечного тракта, психических расстройств, поражение зрительного нерва, а также повышается риск возникновения меланомы и плоскоклеточного рака [10]. Кроме того, 8-МОП практически нерастворим в воде и, соответственно, демонстрирует неравномерную абсорбцию из желудочно-кишечного тракта, включая межсубъектную изменчивость концентрации в плазме [11]. Следовательно, предложенная местная терапия 8-МОП является более эффективным подходом к повышению биодоступности препарата.

Для обеспечения необходимого уровня резорбции 8-МОП ранее были получены и исследованы различные системы доставки, такие как нисомы [12], наноэмульсии [13], микроэмульсии [14] и твердые липидные наночастицы [15], способствующие улучшению трансдермального проникновения 8-МОП. В качестве носителя для наносистемы с 8-МОП для местного применения могут использоваться традиционные лекарственные формы, такие как мази, кремы и гели.

Наряду с необходимостью исследований по подбору систем доставки препарата, важное значение имеет разработка и валидация аналитических методов, позволяющих обнаруживать и количественно определять содержание 8-МОП в мягких лекарственных формах. Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), оснащенная спектрофотометрическим детектором, например, в виде детектора с диодной матрицей (Diode Array Detector (DAD)), является одним из наиболее часто используемых методов количественного определения благодаря своей универсальности и простоте использования [16, 17].

ВЭЖХ, а именно ее обращенно-фазовая вариация, является наиболее простым и чувствительным методом количественной оценки 8-МОП, исходя из особенностей его строения и физико-химических свойств. В литературе описаны различные параметры инструментального анализа 8-МОП. Пицанти и др. использовали хроматограф с флуоресцентным детектором при длинах волн 317 и 445 нм. Анализ представлял собой изократическое элюирование на колонке X Terra RP18 (3.5 мкм, 4.6 × 100 мм, Waters, США). В качестве подвижной фазы использовали воду, метанол и ацетонитрил в объемном соотношении 40 : 40 : 20. Махмуд и др. проводили детектирование с помощью УФ-детектора для определения содержания 8-МОП [18]. Исследователями были подобраны условия определения 8-МОП на колонке ACE® C18 (5 мкм, 4.6 × 150 мм, Advanced Chromatography Technologies, Великобритания) в изократическом режиме элюирования с подвижной фазой метанол/вода в объемном соотношении 60 : 40. Детектирование проводили при длине волны 300 нм. Агеев и др. предложили

методику с применением спектрофотометрического детектора [19]. В этом подходе использовали колонку Symmetry Shield C18-RP (5 мкм, 250 × 4.6 мм, Waters, США) с подвижной фазой, состоящей из фосфатного буфера с pH 5.6 и ацетонитрила в объемном соотношении 50 : 50, а обнаружение проводилось при длине волны 285 нм. Куликов и др. модифицировали ранее описанную методику и в качестве подвижной фазы применяли систему ацетонитрил/вода в объемном соотношении 50 : 50 [20]. Баррадас и др. использовали хроматограф с УФ-детектором и колонкой NovaPak C18 (150 × 3.9 мм, Waters, США) [13]. В качестве подвижной фазы выступала вода и метанол в соотношении 65 : 35. Детектирование происходило при длине волны 300 нм.

Данные методики обладают рядом недостатков: использование солевых буферов в подвижной фазе может привести к повышению рабочего давления оборудования и, соответственно, дополнительным усилиям по поддержанию работоспособности прибора. Также недостатком является использование метанола, который относится к группе особо опасных ядов и находится на строгом контроле и учете. По этой причине разработка новых аналитических методик определения 8-МОП до сих пор является актуальной задачей¹.

Таким образом, цель настоящего исследования заключается в разработке и валидации новой, более

точной, воспроизводимой, селективной, устойчивой, высокочувствительной методики определения количественного содержания 8-МОП в мягкой лекарственной форме — геле, используемом в терапии псориаза. При этом аналитическая методика и валидационные процедуры должны быть проведены в соответствии с руководящими принципами надлежащей производственной практики, с соблюдением рекомендаций правил производства и контроля качества лекарственных средств² и Государственной фармакопеи Российской Федерации XV издания (ГФ РФ XV)³.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Реактивы и материалы

В работе по определению количественного содержания 8-МОП в мягкой лекарственной форме была использована субстанция 8-МОП (*Henan Tianfu Chemical Co.*, Китай), а также следующие реактивы: ацетонитрил (квалификация ос.ч., *Криохром*, Россия), вода для хроматографии (деионизированная вода с электропроводностью >0.18 МОм/м).

В качестве объекта исследования выступал лабораторный образец в виде геля с 8-МОП (далее — геля), состав которого представлен в табл. 1.

Таблица 1. Состав геля с 8-МОП

Table 1. Composition of gel with 8-MOP

Компоненты Components	Производитель Manufacturer	Концентрация, мас. %/мас. Concentration, wt %/wt
8-Метоксипсорален 8-Methoxypsoralen	<i>Henan Tianfu Chemical Co.</i> , Китай <i>Henan Tianfu Chemical Co.</i> , China	0.67
Гвоздичное масло Clove oil	ООО «Натуральные масла», Россия <i>Naturalnye masla</i> , Russia	7.95
Pluronic F68	<i>Sigma-Aldrich</i> , США <i>Sigma-Aldrich</i> , USA	1.06
Гидроксиэтилцеллюлоза 250 ННХ Hydroxyethyl cellulose 250 ННХ	Natrosol™ 250 G PHARM, <i>Ashland</i> , США Natrosol™ 250 G PHARM, <i>Ashland</i> , USA	1.4
Вода очищенная (ФС.2.2.0020) Purified water (РА.2.2.0020)	—	88.92

¹ https://regulation.eaeunion.org/upload/iblock/4ec/jsw9jphfi1xvwlf9vt4otsb8y2lz5322/ria_30062017_mdcc.pdf/. Дата обращения 11.03.2025 г. / Accessed March 11, 2025.

² <https://meganorm.ru/Data2/1/4293828/4293828749.pdf/>. Дата обращения 11.03.2025 г. / Accessed March 11, 2025.

³ <https://pharmacopoeia.regmed.ru/pharmacopoeia/izdanie-15/1/1-1/validatsiya-analiticheskikh-metodik/>. Дата обращения 11.03.2025 г. / Accessed March 11, 2025.

Оборудование

Для пробоподготовки использовали электронные аналитические весы Pioneer PA214C (Китай).

Приготовление воды для хроматографии проводили с помощью деионизатора воды Водолей-М (Химэлектроника НПП, Россия).

Пробоподготовку исследуемых образцов осуществляли с помощью ультразвуковой ванны (Санфир, Россия).

Исследование проводили с помощью хроматографа «Chromaster 5000» (Hitachi, Япония), оснащенного универсальным насосным модулем PUMP Chromaster 5160, детектором на диодной матрице 5430 Diode Array, термостатом колонок 5310 Column Oven и автоматическим устройством дозирования — автосамплером 5260 Autosampler.

Контроль и обработку данных осуществляли с применением программного обеспечения «МультиХром» версии 3.4⁴.

Статистическую обработку результатов проводили в соответствии с ОФС.1.1.0013.15 «Статистическая обработка результатов химического эксперимента»⁵ с помощью программного обеспечения Microsoft Office Excel 2016.

Хроматографические условия

Условия хроматографического анализа и требования пригодности хроматографической системы представлены в табл. 2.

Методика пробоподготовки

Раствор исходного стандартного образца 8-МОП (0.67 мг/мл)

В мерную колбу вместимостью 100 мл помещали 67.0 мг (точное взвешивание) субстанции 8-МОП, растворяли в ацетонитриле, доводили объем до метки тем же растворителем и перемешивали.

Раствор стандартного образца 8-МОП (0.067 мг/мл)

В мерную колбу вместимостью 10 мл отбирали 1.0 мл исходного раствора стандартного образца 8-МОП, растворяли в ацетонитриле, доводили объем до метки тем же растворителем и перемешивали. Полученный раствор стандартного образца фильтровали с помощью 33-мм шприцевого фильтра

Таблица 2. Хроматографические параметры

Table 2. Chromatographic parameters

Параметр Parameter	Значение Value
Колонка Column	Kromasil EternityXT-5-C18, 5 µm, 250 × 4.6 mm, (Nouryon, № X05CLA25)
Режим элюирования Elution	Изократический Isocratic
Подвижная фаза Mobile phase	Ацетонитрил : вода (50 : 50% об/об) Acetonitrile : water (50 : 50% v/v)
Скорость потока Flow rate	1.0 мл/мин 1.0 mL/min
Температура колонки Temperature of column	25°C
Длина волны детектирования Detection wavelength	250 нм 250 nm
Объем пробы Injection volume	20 мкл 20 µL
Время хроматографирования Run time	10 мин 10 min
Пригодность системы System suitability requirements	
Число теоретических тарелок Number of theoretical plates (N)	Не менее 5000 At least 5000
Относительное стандартное отклонение Relative standard deviation (RSD)	Не менее 3.0% At least 3.0%
Фактор симметрии Asymmetry Factor (As)	0.8 < As < 1.5

Millipore Millex-HN Nylon 0.45 мкм (Merck Millipore, Германия) и переносили в хроматографическую вialу.

Раствор геля (10 мг/мл)

В мерную колбу вместимостью 100 мл помещали 1.0 г (точное взвешивание) геля, добавляли 85 мл ацетонитрила и после обработки ультразвуком в течение 30 мин доводили объем раствора до метки ацетонитрилом. Полученный раствор фильтровали с помощью 33-мм шприцевого фильтра Millipore Millex-HN Nylon 0.45 мкм и переносили в хроматографическую вialу.

⁴ <https://multichrom.ru/documentation/manuals/>. Дата обращения 11.03.2025 г. / Accessed March 11, 2025.

⁵ <https://pharmacopoeia.ru/wp-content/uploads/2016/11/OFS.1.1.0013.15-Statisticheskaya-obrabotka-rezultatov-eksperimenta.pdf>. Дата обращения 11.03.2025 г. / Accessed March 11, 2025.

Ход анализа

Для определения количественного содержания 8-МОП в геле проводили последовательный хроматографический анализ рабочего раствора стандартного образца 8-МОП (не менее 5 раз) и раствора геля, инъекцию которого выполняли в трехкратной повторности.

Расчет

Содержание 8-МОП ($C_{8\text{-МОП}}$, мг/г) в мягкой лекарственной форме определяли по формуле (1).

$$\begin{aligned} C_{8\text{-МОП}} &= \frac{S_{\text{р.г.}} \cdot a_{8\text{-МОП}} \cdot V_{\text{ст.р.}} \cdot 100 \cdot P}{S_{8\text{-МОП}} \cdot 100 \cdot 10 \cdot a_{\text{геля}} \cdot 100} = \\ &= \frac{S_{\text{р.г.}} \cdot a_{8\text{-МОП}} \cdot 1 \cdot 100 \cdot P}{S_{8\text{-МОП}} \cdot 100 \cdot 10 \cdot a_{\text{геля}} \cdot 100} = \\ &= \frac{S_{\text{р.г.}} \cdot a_{8\text{-МОП}} \cdot P}{S_{8\text{-МОП}} \cdot a_{\text{геля}} \cdot 1000}, \end{aligned} \quad (1)$$

где $S_{8\text{-МОП}}$, $S_{\text{р.г.}}$ — среднее значение площадей пика 8-МОП на хроматограммах раствора стандартного образца 8-МОП и раствора геля соответственно; $a_{8\text{-МОП}}$ — навеска стандартного образца 8-МОП, которую использовали для приготовления исходного раствора стандартного образца 8-МОП, мг; $V_{\text{ст.р.}}$ — аликвота исходного раствора стандартного образца 8-МОП, использованная для конечного разбавления, мл; $a_{\text{геля}}$ — навеска геля, г; P — содержание основного вещества в стандартном образце, %.

Валидация методики

Специфичность

Специфичность методики определения количественного содержания 8-МОП в геле была доказана путем сравнения хроматограмм, полученных при анализе растворителя (ацетонитрила), раствора стандартного образца 8-МОП и раствора геля.

Линейность и аналитическая область

Линейность и аналитическая область методики определения количественного содержания 8-МОП была установлена с использованием растворов стандартного образца 8-МОП с уровнем концентрации 80%, 90%, 100%, 110% и 120% от номинальной загрузки. Приготовление растворов выполнялось путем разбавления исходного раствора с концентрацией 0.67 мг/мл. Анализ проводился в трехкратной повторности. По полученным результатам построен график зависимости площади пика 8-МОП от концентрации. Используя математическую зависимость,

рассчитана линейная регрессия и определен коэффициент корреляции (R^2).

Предел обнаружения и предел количественного определения

Как и рекомендуется ГФ РФ XV, предел обнаружения (ПО) и предел количественного определения (ПКО) определены по отношению высоты аналитического сигнала к уровню шума. Эти параметры определены с помощью уравнений (2) и (3) соответственно:

$$\text{ПО} = \frac{3 \cdot h}{H} \cdot C, \quad (2)$$

$$\text{ПКО} = \frac{10 \cdot h}{H} \cdot C, \quad (3)$$

где h — размах фонового шума, H — высота пика 8-МОП, C — концентрация раствора 8-МОП.

Правильность

Оценка правильности методики проведена методом добавок путем анализа 9 индивидуально приготовленных растворов стандартного образца 8-МОП с уровнем концентрации 80%, 100%, 120% от номинальной загрузки в трех повторах каждый. Приготовление растворов выполнялось путем разбавления исходного раствора (концентрация 0.67 мг/мл).

По результатам анализа рассчитан фактор отклика (ФО) по формуле (4).

$$\text{ФО} = \frac{\text{экспериментальное значение}}{\text{реальное значение}} \cdot 100\%. \quad (4)$$

На основании девяти рассчитанных значений фактора отклика определено относительное стандартное отклонение RSD и доверительный интервал с помощью уравнений (5) и (6) соответственно.

$$\text{RSD} = \frac{s}{x_{\text{cp}}} \cdot 100\%, \quad (5)$$

где s — стандартное отклонение серии измерений, x_{cp} — среднее значение изменяемой переменной.

$$\Delta x = \frac{t(P, f) \cdot s}{\sqrt{n}}, \quad (6)$$

где $t(P, f)$ — табличное значение критерия Стьюдента при P (доверительная вероятность) = 95%, f (число степеней свободы) = 8; s — стандартное отклонение серии измерений; n — число измерений.

Прецизионность (повторяемость)

Для оценки прецизионности (повторяемости) методики использован вариант, при котором готовили шесть растворов стандартного образца 8-МОП

с уровнем концентрации 100% от номинальной загрузки (методика приготовления описана в разделе «Линейность»).

По результатам измерений рассчитано относительное стандартное отклонение площадей пика 8-МОП по формуле (5).

Внутрилабораторная (промежуточная) прецизионность

Для оценки внутрилабораторной прецизионности методики готовили по шесть растворов стандартного образца 8-МОП с уровнем концентрации 100% от номинальной загрузки (методика приготовления описана в разделе «Линейность»). Два химика проводили анализ приготовленных растворов посредством полной аналитической процедуры от подготовки образцов до получения результатов в разные дни.

По результатам измерений каждой из двух аналитических сессий рассчитано относительное стандартное отклонение площадей пика 8-МОП по формуле (5). Рассчитан критерий Фишера (F) для двух аналитических сессий по формуле (7).

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2}, \quad (7)$$

где s^2 — дисперсия первой и второй серии измерений.

Устойчивость

Для оценки устойчивости готовили раствор стандартного образца 8-МОП с уровнем концентрации 100% от номинальной загрузки (методика приготовления описана в разделе «Линейность»). Проведен хроматографический анализ раствора при температурах колонки, отличающихся на $\pm 5\%$ от температуры, заявленной в методике, т.е. при температурах 23.5 и 26.5°C соответственно. Скорость потока также варьировали на $\pm 5\%$ от величины, заявленной в методике.

По результатам измерений рассчитано относительное стандартное отклонение площадей пика 8-МОП при различных условиях хроматографирования по формуле (5).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Разработка методики количественного определения

Несмотря на множество уже разработанных и апробированных методик определения количественного содержания 8-МОП, в рамках проведенных ранее исследований не были приведены доказательства воспроизводимости и производительности данных подходов во время рутинного лабораторного анализа.

При разработке методики количественного определения 8-МОП в мягкой лекарственной форме методом ВЭЖХ применены несколько вариантов хроматографических колонок, отличающихся по виду наполнителя. В ходе выбора неподвижной фазы учтена низкая растворимость детектируемого вещества в водных средах, которая указывает на предпочтительное использование сорбента с октадецильной фазой (C_{18}), привитой к силикагелю [21]. Свойства неподвижной фазы могут меняться со временем в процессе использования или просто хранения [22], поэтому в процессе разработки использованы две колонки со схожими характеристиками неподвижной фазы: колонка Luna C18(2) 5 мкм, 250 × 4.6 мм (Phenomenex, США) и Kromasil EternityXT-5-C18, 5 мкм, 250 × 4.6 мм. При оценке пригодности хроматографической системы эффективность колонки Luna C18(2) составила 1400 теоретических тарелок, что не соответствует требованиям пригодности хроматографической системы. Колонка Kromasil EternityXT-5-C18 показала более высокую эффективность (15000 теоретических тарелок) при прочих одинаковых условиях и, соответственно, выбрана основной для аналитической методики определения количественного содержания 8-МОП.

Далее оценено влияние введения в подвижную фазу ацетонитрила и метанола в качестве органического модификатора. Использование ацетонитрила привело к оптимальному разрешению за короткий период времени (менее 10 мин), в то время как применение метанола в качестве составляющего подвижной фазы вызвало изменение асимметрии пика детектируемого вещества, что не соответствует требованиям пригодности хроматографической системы. В ходе дальнейших исследований осуществлено варьирование объемного содержания ацетонитрила в воде для хроматографии в диапазоне 20–50%, т.к. при более низком содержании воды силанольные группы недостаточно диссоциируют [23]. Элюенты с более высоким содержанием воды (более 50%) вызывают «обезвоживание» неподвижной фазы [24]. В этих условиях образуется углеводородная пленка — дисперсионные взаимодействия между алкильными группами неподвижной фазы становятся сильнее, чем при взаимодействии с элюентом, что, в действительности, блокирует взаимодействие силовых групп с 8-МОП. Оптимальная чувствительность и разрешение достигнуты при соотношении ацетонитрил/вода 50 : 50% (об/об) и скорости потока подвижной фазы 1.0 мл/мин.

Оценка электронного спектра поглощения 8-МОП (рис. 2) с помощью DAD, показала, что максимальный отклик наблюдается при поглощении излучения с длиной волны 250 нм.

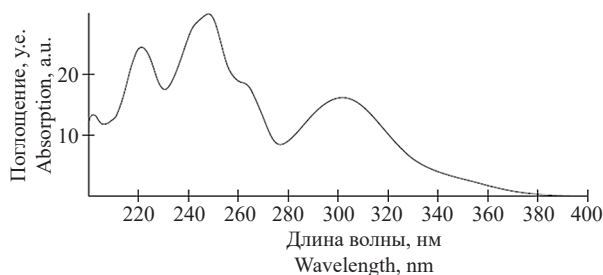


Рис. 2. Спектральный анализ 8-МОП

Fig. 2. Spectral analysis of 8-MOP

Валидация методики

Валидацию методики проводили в соответствии с ОФС.1.1.0012.15 «Валидация аналитических методик»⁶ и документом «Руководство по валидации аналитических методик»⁷ по следующим характеристикам: специфичность, ПО, ПКО, линейность, аналитическая область, правильность, повторяемость (сходимость), внутрилабораторная (промежуточная) прецизионность.

Специфичность

Для оценки специфичности методики определения количественного содержания 8-МОП проводили анализ следующих модельных образцов: растворителя (ацетонитрила), раствора стандартного образца 8-МОП и раствора геля.

Ниже представлены хроматограммы растворителя (рис. 3), раствора стандартного образца 8-МОП (рис. 4) и раствора геля (рис. 5).

На хроматограмме холостого образца (растворителя) отсутствуют пики со временем удерживания, соответствующим времени удерживания 8-МОП, которые могли бы препятствовать определению аналита. Время удерживания 8-МОП на хроматограмме раствора стандартного образца (рис. 4) идентично времени удерживания пика аналита на хроматограмме раствора геля (рис. 5). Таким образом, экспериментально доказано, что наличие сопутствующих компонентов и примесей не влияет на результат анализа, и методика является специфичной.

ПО и ПКО

ПО 8-МОП составил 0.006 мкг/мл, ПКО составил 0.02 мкг/мл, что позволяет проводить качественную и количественную оценку состава образцов с низким содержанием аналита.

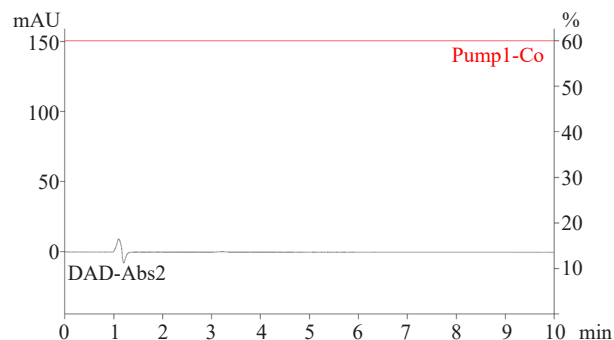


Рис. 3. Хроматограмма растворителя

Fig. 3. Chromatogram of solvent

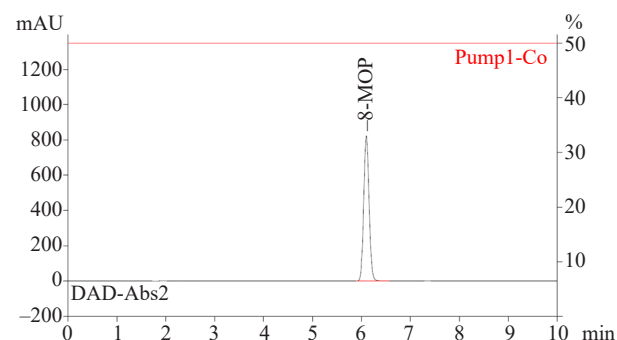


Рис. 4. Хроматограмма раствора стандартного образца 8-МОП (0.067 мг/мл)

Fig. 4. Chromatogram of reference standard 8-MOP solution (0.067 mg/mL)

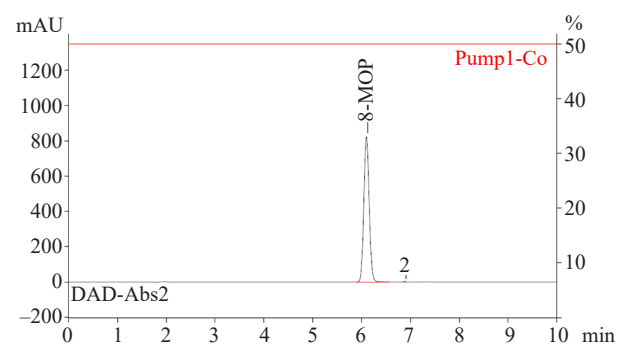


Рис. 5. Хроматограмма раствора геля (10 мг/мл)

Fig. 5. Chromatogram of gel solution (10 mg/mL)

Линейность и аналитическая область

Для подтверждения линейности разработанной методики проводили хроматографирование растворов стандартного образца 8-МОП с уровнями концентрации 80%, 90%, 100%, 110% и 120% от номинального

⁶ <https://pharmacopoeia.ru/ofs-1-1-0012-15-validatsiya-analiticheskikh-metodik/>. Дата обращения 11.03.2025 г. / Accessed March 11, 2025.

⁷ https://regulation.eaeunion.org/upload/iblock/4ec/jsw9jphfl1xvwlf9vt4otsb8y2lz5322/ria_30062017_mdod.pdf/. Дата обращения 11.03.2025 г. / Accessed March 11, 2025.

значения концентрации 8-МОП в растворе стандартного образца (табл. 3). Растворы каждого концентрационного уровня были проанализированы в трехкратной повторности.

Таблица 3. Параметры линейности

Table 3. Linearity parameters

Концентрация, % Concentration, %	Концентрация 8-МОП, мг/мл Concentration of 8-MOP, mg/mL	Площадь пика, ед. измерения площади Peak area, mAU·s
80	5.36	2732.56
	5.36	2712.03
	5.36	2756.31
90	6.03	3074.36
	6.03	3098.33
	6.03	3058.87
100	6.7	3436.12
	6.7	3415.33
	6.7	3485.13
110	7.37	3757.21
	7.37	3788.99
	7.37	3741.22
120	1.2	4098.22
	1.2	4134.12
	1.2	4107.84
Угол наклона Slope		514.15
Отрезок, отсекаемый прямой на оси y Segment cut off by a straight line on the y axis		-18.364
Коэффициент корреляции (R^2) Linear correlation (R^2)		0.9979

На основе полученных результатов построен градуировочный график зависимости площади пика 8-МОП от концентрации 8-МОП в растворах стандартного образца (рис. 6). С помощью математической зависимости рассчитана линейная регрессия. Коэффициент корреляции составил 0.9979, что указывает на линейную взаимосвязь концентраций и значений площади пика 8-МОП.

Правильность

Для подтверждения правильности методики проанализированы девять растворов: три раствора с уровнем концентрации 100% от номинального значения концентрации 8-МОП в растворе стандартного

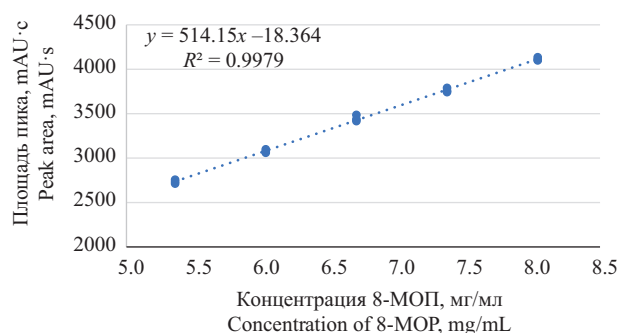


Рис. 6. Линейная калибровочная кривая

Fig. 6. Linear calibration curve

образца и по три раствора с уровнем концентраций, ограничивающих линейный диапазон методики, т.е. 80% и 120% от номинального значения концентрации 8-МОП в растворе стандартного образца, соответственно (табл. 4).

Среднее значение параметра открываемости методики, по которому проводилась оценка соответствия между результатами, полученными с помощью данной аналитической методики, и величиной, принимаемой за истинное, составило 99.42%. Все значения фактора отклика находятся в диапазоне 95–105%, соответствуют пределам, требуемым в ГФ РФ XV.

Прецизионность (повторяемость)

Внутрилабораторная прецизионность методики количественного определения 8-МОП определена путем анализа шести аналогичных растворов стандартного образца 8-МОП в одинаковой концентрации, но в разные дни и двумя химиками (табл. 5).

Оценку прецизионности проводили по результатам обработки экспериментальных данных, полученных в течение двух аналитических сессий, путем расчета относительного стандартного отклонения найденных концентраций. Относительное стандартное отклонение площади пика 8-МОП для каждой аналитической сессии, проведенной в разные дни, разными химиками, составило $\leq 3.0\%$. Оценку статистической эквивалентности результатов, полученных в рамках двух аналитических сессий результатов, проводили путем расчета критерия Фишера (F -тест). Значение критерия Фишера меньше табличного значения критерия Фишера $F(95, 5, 5) = 99.01$, что свидетельствует о незначимом различии результатов двух аналитических сессий с доверительной вероятностью 95%. Таким образом, проведенные валидационные исследования позволили доказать, что методика обеспечивает получение сопоставимых результатов под влиянием дополнительных случайных факторов.

Таблица 4. Параметры правильности

Table 4. Accuracy parameters

Концентрация, % Concentration, %	Теоретическая концентрация, мг/мл Amount taken, mg/mL	Площадь пика, ед. измерения площади Peak area, mAU·s	Практическая концентрация, мг/мл Amount found, mg/mL	Фактор отклика, % Response, %
80	5.36	2732.56	5.31	99.01
80	5.36	2712.03	5.27	98.26
80	5.36	2756.31	5.35	99.87
100	6.7	3436.12	6.67	99.60
100	6.7	3415.33	6.63	99.00
100	6.7	3485.13	6.77	101.02
120	8.04	4098.22	7.96	98.99
120	8.04	4134.12	8.03	99.86
120	8.04	4107.84	7.98	99.22
Статистические характеристики Statistical characteristics			Результаты Results	Критерии приемлемости Eligibility criteria
Среднее значение, % Average, %			99.42	95–105
Относительное стандартное отклонение, % RSD, %			0.79	≤3.0
Верхняя граница доверительного интервала ($P = 95\%$), % The upper limit of the confidence interval ($P = 95\%$), %			101.02	100
Нижняя граница доверительного интервала ($P = 95\%$), % The lower limit of the confidence interval ($P = 95\%$), %			98.26	

Таблица 5. Параметры прецизионности

Table 5. Precision parameters

№ No.	Химик 1 Chemist 1		Химик 2 Chemist 2	
	Площадь пика, ед. измерения площади Peak area, mAU·s	Найденная концентрация, мг/мл Found concentration, mg/mL	Площадь пика, ед. измерения площади Peak area, mAU·s	Найденная концентрация, мг/мл Found concentration, mg/mL
1	3426.24	6.65	3455.36	6.71
2	3355.69	6.52	3498.33	6.79
3	3512.67	6.82	3412.85	6.63
4	3478.98	6.76	3512.65	6.82
5	3504.22	6.80	3459.36	6.72
6	3400.25	6.60	3425.22	6.65
Относительное стандартное отклонение, % RSD, %		1.81	1.13	
Критерий Фишера $F(95; 5; 5)$ Fisher's criterion $F(95; 5; 5)$			2.54	

Устойчивость

Для оценки устойчивости методики количественного определения 8-МОП хроматографировали раствор стандартного образца, варьируя температуру колонки на $\pm 5\%$ от температуры, заявленной в методике, т.е. при температуре 23.5 и 26.5°C соответственно. Отклонение от заявленной в методике скорости потока элюента составило $\pm 5\%$ (табл. 6).

Таблица 6. Параметры устойчивости

Table 6. Robustness parameters

Температура колонки, °С Column temperature, °C	Скорость потока, мл/мин Flow rate, mL/min	Площадь пика, ед. измерения площади Peak area, mAU·s
23.5	1.0	3456.51
		3524.12
		3489.22
25.0	1.0	3512.36
		3497.36
		3524.98
26.5	1.0	3552.14
		3547.56
		3485.22
25.0	0.95	3458.69
		3541.22
		3567.54
25.0	1.05	3478.29
		3500.27
		3466.88
Относительное стандартное отклонение, % RSD, %		1.01

Изменения скорости потока и значений температуры колонки на $\pm 5\%$ не оказывают существенного влияния на полученные результаты. Относительное стандартное отклонение площади пика 8-МОП

на хроматограммах раствора стандартного образца менее 3.0%, что соответствует требованиям пригодности хроматографической системы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методика количественного определения 8-МОП методом ВЭЖХ обладает рядом весомых преимуществ перед большинством ранее описанных методик. Использование ацетонитрила вместо метанола в качестве органического модификатора подвижной фазы позволяет работать в смеси ацетонитрил/вода при длине волны, соответствующей максимальному отклику детектора при поглощении излучения веществом. Элюирование аналита в присутствии ацетонитрила происходит раньше, чем при наличии метанола в подвижной фазе — это значительно сокращает время анализа, что является важнейшим фактором для проведения рутинного анализа. В отличие от уже имеющихся методик, в подвижной фазе не были использованы солевые буферы, которые могут увеличивать рабочее давление и требуют значительных усилий по поддержанию работоспособности прибора.

Данная методика была валидирована в соответствии с руководящими принципами, изложенными в ГФ РФ XV, что доказывает ее точность, прецизионность, селективность и надежность. Учитывая чувствительность методики, ее эффективность и соответствие всем параметрам валидности, она является надежной платформой для количественного определения 8-МОП в готовой лекарственной форме.

Вклад авторов

Все авторы принимали активное участие в обсуждении, анализе и разработке эксперимента, обработке полученных результатов, написании текста статьи и ее обсуждении.

Authors' contribution

All the authors took an active part in the discussion, analysis, and development of the experiment, processing the results, writing the text of the article and discussing it.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Bishnoi A., Parsad D. Phototherapy for vitiligo: A narrative review on the clinical and molecular aspects, and recent literature. *Photoderm. Photoimm. Photomed.* 2024;40(3):12968. <https://doi.org/10.1111/phpp.12968>
2. Molla A. A Comprehensive Review of Phototherapy in Atopic Dermatitis: Mechanisms, Modalities, and Clinical Efficacy. *Cureus.* 2024;16(3):e56890. <https://doi.org/10.7759/cureus.56890>
3. Barros N., Sbroglio L., Buffara M., Baka J., Pessoa A., Azulay-Abulafia L. Phototherapy. *An. Bras. Dermatol.* 2021;96(4):397–407. <https://doi.org/10.1016/j.abd.2021.03.001>
4. Wełniak A., Białczyk A., Kamińska B., Czajkowski R. Phototherapy in the management of vitiligo – an updated narrative review. *Eur. J. Clin. Exp. Med.* 2024;22(3):668–676. <https://doi.org/10.15584/ejcem.2024.3.26>

5. Zengarini C., Baruffaldi G., Piraccini B.M., Bardazzi F., Mussi M., Stancic B., Pileri A. Nb-UVB and PUVA therapy in treating early stages of Mycosis Fungoides: A single-center cross-sectional study. *Photoderm. Photoimm. Photomed.* 2023;39(5):435–440. <https://doi.org/10.1111/phpp.12873>
6. Serrano-Pérez J.J., González-Luque R., Merchán M., et al. The family of furocoumarins: Looking for the best photosensitizer for phototherapy. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2008;199(1):34–41. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2008.04.013>
7. Diekmann J., Theves I., Thom K.A., Gilch P. Tracing the Photoaddition of Pharmaceutical Psoralens to DNA. *Molecules.* 2020;25(22):5242. <https://doi.org/10.3390/molecules25225242>
8. Vieyra-Garcia P., Wolf P. A deep dive into UV-based phototherapy: Mechanisms of action and emerging molecular targets in inflammation and cancer. *Pharmacol. Ther.* 2021;222:107784. <https://doi.org/10.1016/j.pharmthera.2020.107784>
9. Schalla W., Schaefer H., Kammerau B., Zesch A. Pharmacokinetics of 8-methoxypsoralen (8-MOP) after oral and local application. *J. Invest. Dermatol.* 1976;66:258–259.
10. Lapolla W., Yentzer B.A., Bagel J., Halvorson C.R., Feldman S.R. A review of phototherapy protocols for psoriasis treatment. *J. Am. Acad. Dermatol.* 2011;64(5):936–949. <https://doi.org/10.1016/j.jaad.2009.12.054>
11. Hönigsmann H., Szeimies R., Knobler R. Chapter 238. Photochemotherapy and Photodynamic Therapy. In: Goldsmith L.A., Katz S.I., Gilchrist B.A., Paller A.S., Leffell D.J., Wolff K. (Eds.). *Fitzpatrick's Dermatology in General Medicine*. 8th Edition. TMcGraw-Hill Companies; 2012.
12. Kassem A.A., Abd El-Alim S.H., Asfour M.H. Enhancement of 8-methoxypsoralen topical delivery via nanosized niosomal vesicles: formulation development, *in vitro* and *in vivo* evaluation of skin deposition. *Int. J. Pharm.* 2017;517(1–2): 256–268. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2016.12.018>
13. Barradas T.N., Senna J.P., Cardoso S.A., de Holanda e Silva K.G., Mansur C.R.E. Formulation characterization and *in vitro* drug release of hydrogel-thickened nanoemulsions for topical delivery of 8-methoxypsoralen. *Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl.* 2018;92:245–253. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.06.049>
14. Wu J.Y., Li Y.J., Liu T.T., et al. Microemulsions vs chitosan derivative-coated microemulsions for dermal delivery of 8-methoxypsoralen. *Int. J. Nanomed.* 2019;14:2327–2340. <https://doi.org/10.2147/IJN.S191940>
15. Pitzanti G., Rosa A., Nieddu M., et al. Transcutol® P containing SLNs for improving 8-methoxypsoralen skin delivery. *Pharmaceutics.* 2020;12(10):973. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics12100973>
16. Chew Y.L., Khor M.A., Lim Y.Y. Choices of Chromatographic Methods as Stability Indicating Assays for Pharmaceutical Products: A Review. *Heliyon.* 2021;7(3):e06553. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06553>
17. Araujo P. Key Aspects of Analytical Method Validation and Linearity Evaluation. *J. Chromatogr. B. Anal. Technol. Biomed. Life Sci.* 2009;877(23):2224–2234. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2008.09.030>
18. Mahmoud D., ElMeshad A., Fadel M., Tawfik A., Ramez S. Photodynamic therapy fortified with topical oleyl alcohol-based transthesosomal 8-methoxypsoralen for ameliorating vitiligo: Optimization and clinical study. *Int. J. Pharm.* 2022;614:121459. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2022.121459>
19. Ageev B.П., Шляпкина В.И., Куликов О.А., Заборовский А.В., Тарарина Л.А. Качественный и количественный анализ основных производных псоралена сока борщевики Сосновского. *Фармация.* 2022;71(3):10–17. <https://doi.org/10.29296/25419218-2022-03-02> [Ageev V.P., Shlyapkina V.I., Kulikov O.A., Zaborovskiy A.V., Tararina L.A. Qualitative and quantitative analysis of the main psoralen derivatives in the juice of Sosnovsky's hogweed. *Farmatsiya = Pharmacy.* 2022;71(3):10–17 (in Russ.). <https://doi.org/10.29296/25419218-2022-03-02>]
20. Kulikov O., Ageev V., Brodovskaya E., Shlyapkina V., Petrov P., Zharkov M., Yakobson D., Maev I., Sukhorukov G., Pyataev N. Evaluation of photocytotoxicity liposomal form of furanocoumarins Sosnovsky's hogweed. *Chem. Biol. Interact.* 2022;357:109880. <https://doi.org/10.1016/j.cbi.2022.109880>
21. Ahmed A., Skinley K., Zhang H. Column technology for liquid chromatography. In: Fanali S., Haddad P.R., Poole C., Lloyd D.K. (Eds.). *Liquid Chromatography: Fundamentals and Instrumentation*. Volume 1 in *Handbooks in Separation Science*. 2023. P. 37–60. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99968-7.00007-2>
22. Bachhav H., Shirsath G., Badhe S., Kume D., Sonawane S. AI-driven data analysis for identification of impurities in HPLC chromatograms & artificial intelligent system for HPLC column selection and method development. *World J. Pharmac. Res.* 2024;13(13)238–263.
23. García-Alvarez-Coque M., Torres-Lapasió J., Ruiz-Angel M., Navarro-Huerta J. Secondary chemical equilibria in reversed-phase liquid chromatography. In: Fanali S., Haddad P.R., Poole C., Lloyd D.K. (Eds.). *Liquid Chromatography: Fundamentals and Instrumentation*. Volume 1 in *Handbooks in Separation Science*. 2023. P. 121–143. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99968-7.00012-6>
24. Žuvela P., Skoczylas M., Jay Liu J., Bączek T., Kaliszan R., Wong M.W., Buszewski B. Column Characterization and Selection Systems in Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography. *Chem. Rev.* 2019;119(6):3674–3729. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00246>

Об авторах

Алсайд Аднан, инженер-технолог, кафедра биотехнологии и промышленной фармации, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: Adnanalsayed00@gmail.com. <https://orcid.org/0009-0004-8265-934X>

Прежедромирская Анастасия Александровна, инженер, кафедра биотехнологии и промышленной фармации, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: a.a.pregedromirskaya@ipt.ru.com. <https://orcid.org/0009-0001-5985-3900>

Шняк Елизавета Александровна, к.фарм.н., доцент, кафедра биотехнологии и промышленной фармации, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: elizaweta__@mail.ru. ResearcherID H-9402-2013, SPIN-код РИНЦ 7112-7197, <https://orcid.org/0000-0001-8560-7060>

Кедик Станислав Анатольевич, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой биотехнологии и промышленной фармации, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: doctorkedik@yandex.ru. Scopus Author ID 7801632547, <https://orcid.org/0000-0003-2610-8493>

About the Authors

Adnan Alsayed, Process Engineer, Department of Biotechnology and Industrial Pharmacy, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia). E-mail: Adnanalsayed00@gmail.com. <https://orcid.org/0009-0004-8265-934X>

Anastasiya A. Prezhedromirskaya, Engineer, Department of Biotechnology and Industrial Pharmacy, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia). E-mail: a.a.pregedromirskaya@ipt.ru.com. <https://orcid.org/0009-0001-5985-3900>

Elizaveta A. Shnyak, Can. Sci. (Pharm.), Associate Professor, Department of Biotechnology and Industrial Pharmacy, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia). E-mail: elizaweta__@mail.ru. ResearcherID H-9402-2013, RSCI SPIN-code 7112-7197, <https://orcid.org/0000-0001-8560-7060>

Stanislav A. Kedik, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Department of Biotechnology and Industrial Pharmacy, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia). E-mail: doctorkedik@yandex.ru. Scopus Author ID 7801632547, <https://orcid.org/0000-0003-2610-8493>

Исправления
Erratum

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-3-289>
EDN FJFAXB



Исправления к статье «Получение и анализ физико-химических и антигенных свойств рекомбинантного белка гемагглютинаина вируса свиного гриппа A/H1N1»

Е.Д. Авдони́на, К.А. Первойкина, Л.В. Верховская, Д.Н. Щербинин, Н.Ю. Вискова, И.С. Кружкова,
М.А. Ильина, Л.В. Кудрявцева, Л.В. Колобухина, М.М. Шмаров, Н.А. Антипят, А.Л. Гинцбург,
И.Н. Тюрин

Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol. 2025;20(2):107–118. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-2-107-118>

Страница 110, раздел «МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ», параграф «Создание *de novo* гена гемагглютинаина свиного гриппа swH1-His», последний абзац, вместо:

«Полученный ген swH1-His (полная последовательность приведена в табл. 2) клонировали методом простой линейной итеративной кластеризации (simple linear iterative clustering, SLIC) в челночную плазмиду...»

следует читать:

«Полученный ген swH1-His (полная последовательность приведена в табл. 2) методом SLIC (sequence and ligation-independent cloning) встроили в челночную плазмиду...»

Оригинальная статья может быть найдена: <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-2-107-118>

Отпечатано в МИРЭА – Российском технологическом
университете.

119454, РФ, Москва, пр-т Вернадского, д. 78.

Подписано в печать 27.06.2025.

Формат 60×90/8. Печать цифровая. Уч.-изд. листов 13.

Тираж 50 экз. Заказ № 2849.

Подписку на печатную версию журнала

Тонкие химические технологии = *Fine Chemical Technologies*

можно оформить через ООО «Агентство «Книга-Сервис»,

www.akc.ru. Подписной индекс: **36924**.

Printed in MIREA – Russian Technological
University.

78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russian Federation.

Signed to print on June 27, 2025.

Format 60×90/8. Digital print. C.p.l. 13.

50 copies. Order no. 2849.

Subscription to the

Tonkie Khimicheskie Tekhnologii = *Fine Chemical Technologies*

printed version can be made through the *Kniga-Servis* Agency,

www.akc.ru. Subscription index: **36924**.

