



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

ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

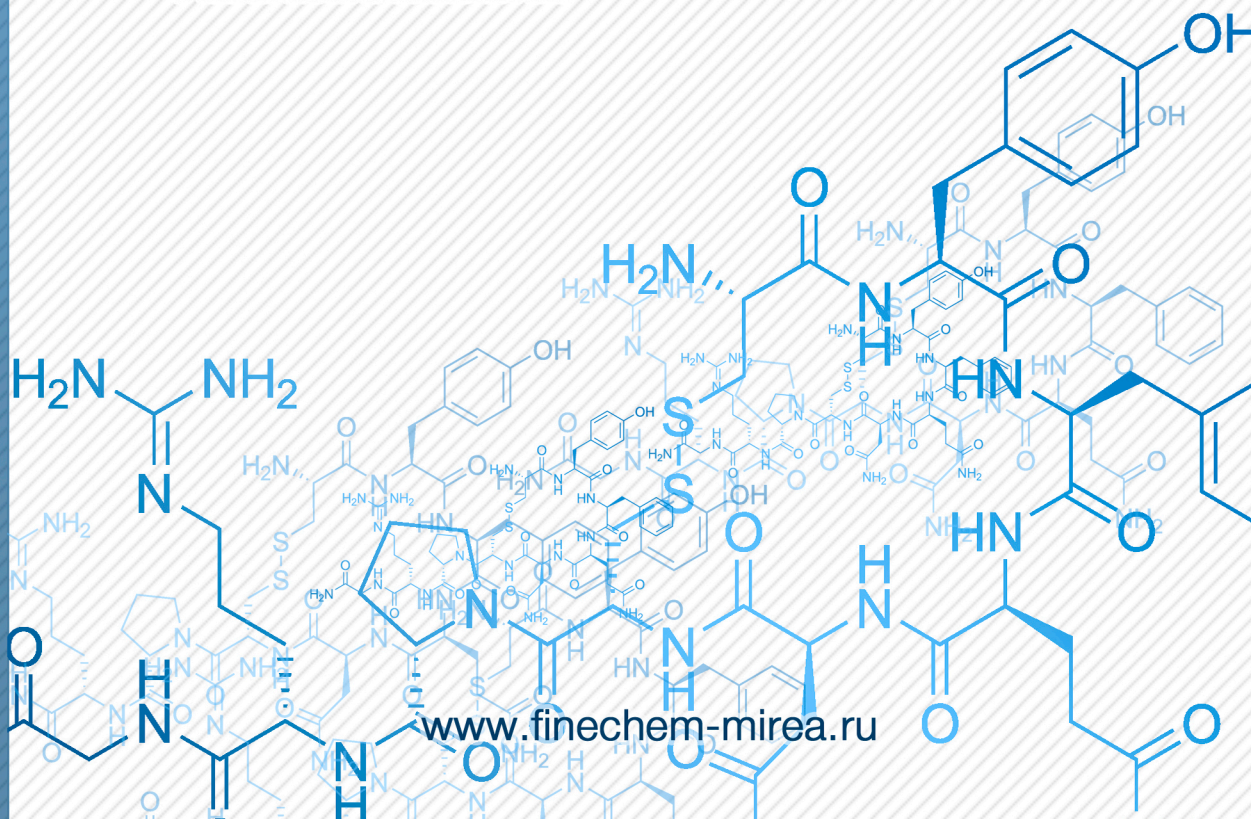
Fine Chemical Technologies

- | 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

21(1)

2026

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 21, № 1, 2026

Tonkie Khimicheskie Tekhnologii =
Fine Chemical Technologies.
Vol. 21, No. 1, 2026

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2026-21-1>

www.finechem-mirea.ru

**Тонкие химические технологии =
Fine Chemical Technologies
2026, том 21, № 1**

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, в Единый государственный перечень научных изданий – «Белый список» (K1).

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	Д.В. Трофимова

РФ, 119571, Москва, пр. Вернадского, 86, оф. P-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**

Дата опубликования **27.02.2026 г.**

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

**Tonkie Khimicheskie Tekhnologii =
Fine Chemical Technologies
2026, Vol. 21, No. 1**

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 Unified State List of Scientific Publications – White List (K1).

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	Darya V. Trofimova

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**

Publication date 27.02.2026.

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, Манизалес,
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, Researcher ID 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, Researcher ID 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

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

*А.А. Самаров, Н.Ю. Володина,
И.В. Приходько, А.М. Тойкка*

Фазовое равновесие в системах
трет-бутанол – метил-*трет*-бутиловый эфир
с глубокими эвтектическими растворителями
на основе хлорида холина

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

А.М. Бондарева, И.И. Пашкин, А.В. Крылов
Гидролиз тетраэтоксисилана в ассоциированных
средах предельных диолов и их эфиров

Н.А. Пивоварова

Особенности нефтяных дисперсных систем
и изменение их свойств при низкоэнергетических
волновых воздействиях

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

С.В. Милагина, П.А. Пучков

Ионизируемые липиды как перспективная
платформа для создания мРНК-вакцин

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

А.А. Галигузов, Н.В. Яшин, В.В. Авдеев
Использование бутадиен-нитрильного
каучука в составе интумесцентных
огнезащитных материалов на основе
пластифицированного поливинилхлорида

*В.К. Кабарухин, И.Н. Фадейкина,
Е.В. Андреев, А.Н. Нечаев*

Получение композитного материала
на основе трековых мембран и наночастиц
серебра различной формы

CONTENTS

THEORETICAL BASIS OF CHEMICAL TECHNOLOGY

*A.A. Samarov, N.Y. Volodina,
I.V. Prikhodko, A.M. Toikka*

- 7** Liquid–liquid phase equilibrium
for the *tert*-butanol–methyl *tert*-butyl ether
system with choline chloride-based deep
eutectic solvents

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES

A.M. Bondareva, I.I. Pashkin, A.V. Krylov
18 Hydrolysis of tetraethoxysilane in various
associated media of diols

N.A. Pivovarova

- 30** Features of oil disperse systems and changes
in their properties under low-energy wave
action

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF MEDICINAL COMPOUNDS AND BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES

S.V. Milagina, P.A. Puchkov

- 51** Ionizable lipids as a promising platform
for creating mRNA vaccines

SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERS AND POLYMERIC COMPOSITES

A.A. Galiguzov, N.V. Yashin, V.V. Avdeev

- 73** The use of nitrile butadiene rubber
in the composition of intumescent
fire-retardant materials based on plasticized
polyvinyl chloride

*V.K. Kabarukhin, I.N. Fadeikina,
E.V. Andreev, A.N. Nechaev*

- 90** Composite material obtained based
on track-etched membranes and silver
nanoparticles of different shapes

*Н.Д. Блинов, Л.С. Шибряева, М.О. Кульпина,
А.Н. Неретина, В.Э. Славкина*
Особенности морфологии смесей
биodeградируемый пластик–эластомер

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

А.Р. Ахмадеев, В.А. Еремин, М.В. Ананьев
Объемный и поверхностный
термодинамические факторы оксидов
 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}(Co_{0.8}Fe_{0.2})_{1-x}Me_xO_{3-\delta}$
(Me = Ta, W)

*А.В. Самохин, Н.В. Алексеев, М.А. Синайский,
А.А. Фадеев, А.Г. Астахов, Д.Е. Кирпичев,
А.А. Дорофеев*
Технологии получения и обработки
порошковых материалов в термической
плазме электродугового разряда

ИСПРАВЛЕНИЯ

*Б.А. Буравов, А. Аль-Хамзави,
Р.Б. Гаджиев, С.А. Орлова, Л.Ю. Донецкова,
С.М. Соломахин, С.В. Борисов, О.С. Фоменко,
С.А. Трубачев, А.А. Палецкий, А.Г. Шмаков,
О.И. Тужиков, О.О. Тужиков*
Исправления к статье «Влияние
строения фосфор(III)-содержащих
олигоэфир(мет)акрилатов
на физико-механические свойства,
термическую стабильность и механизмы
горения отвержденных полимеров»

*N.D. Blinov, L.S. Shybryaeva, M.O. Kulpina,
A.N. Neretina, V.E. Slavkina*
98 Morphology features of biodegradable
plastic–elastomer blends

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS

*A.R. Akhmadeev, V.A. Eremin,
M.V. Ananyev*
109 Surface and bulk thermodynamic
factors of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}(Co_{0.8}Fe_{0.2})_{1-x}Me_xO_{3-\delta}$
(Me = Ta, W) oxides

*A.V. Samokhin, N.V. Alekseev, M.A. Sinayskiy,
A.A. Fadeev, A.G. Astashov, D.E. Kirpichev,
A.A. Dorofeev*
120 Technologies for production and treatment
of powder materials in thermal plasma
of electric arc discharge

ERRATUM

*B.A. Buravov, A. Al-Hamzawi,
R.B. Gadzhiev, S.A. Orlova, L.Yu. Donetskova,
S.M. Solomakhin, S.V. Borisov, O.S. Fomenko,
S.A. Trubachev, A.A. Paletsky, A.G. Shmakov,
O.I. Tuzhikov, O.O. Tuzhikov*
136 Erratum to the article “Influence
of the structure of phosphorus(III)-containing
oligoester(meth)acrylates on the physical
and mechanical properties, thermal stability,
and combustion mechanisms of cured
polymers”

Теоретические основы химической технологии
Theoretical basis of chemical technology

УДК 544.344.3

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2026-21-1-7-17>

EDN UBVFQV



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Фазовое равновесие в системах трет-бутанол – метил-трет-бутиловый эфир с глубокими эвтектическими растворителями на основе хлорида холина

А.А. Самаров✉, Н.Ю. Володина, И.В. Приходько, А.М. Тойка

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Институт химии, Санкт-Петербург, 198504 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: artemy.samarov@spbu.ru

Аннотация

Цели. Разделение смеси метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ) и трет-бутанола или трет-бутилового спирта (ТБС) представляет собой актуальную задачу химической технологии из-за ограниченных исследований в этой области по сравнению со смесью МТБЭ–метанол. Целью данной работы является оценка возможности и эффективности использования глубоких эвтектических растворителей (ГЭР) на основе хлорида холина в качестве «зеленых» экстрагентов для разделения смеси МТБЭ–ТБС методом жидкостно-жидкостной экстракции (ЖЖЭ).

Методы. ГЭР были приготовлены методом смешения и нагревания акцептора водородной связи с соответствующими донорами водородной связи в определенных молярных соотношениях. Экспериментально изучено фазовое равновесие жидкость–жидкость в четырех трехкомпонентных системах, содержащих МТБЭ, ТБС и ГЭР на основе хлорида холина в сочетании с малоновой кислотой (1 : 1), глутаровой кислотой (1 : 1), мочевиной (1 : 2) и глицерином (1 : 2). Эксперименты проведены при температурах 293.15 и 315.15 К и атмосферном давлении. Определены составы равновесных жидких фаз методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса ^1H (500 МГц, диметилсульфоксид- d_6).

Результаты. На основе экспериментальных данных рассчитаны ключевые параметры экстракции: коэффициенты распределения для ТБС и селективность разделения МТБЭ–ТБС для каждого из исследованных ГЭР. Проведен сравнительный анализ экстракционной способности исследуемых ГЭР по отношению к разделяемым компонентам. Экспериментальные данные по фазовому равновесию подтверждают принципиальную возможность использования исследованных ГЭР на основе хлорида холина в качестве экстрагентов для разделения смеси МТБЭ–ТБС. Рассчитанные значения селективности и коэффициентов распределения позволяют оценить относительную эффективность различных доноров водородной связи в составе ГЭР для данной задачи разделения. Сравнительный анализ экстракционной способности ГЭР показал сильную зависимость селективности от природы донора водородной связи и ее незначительную зависимость от температуры. Наибольшие значения селективности наблюдались для ГЭР на основе систем хлорида холина с глицерином (1 : 2) и хлорида холина с мочевиной (1 : 2).

Выводы. Экспериментально подтверждена возможность использования ГЭР на основе хлорида холина в комбинации с малоновой кислотой, глутаровой кислотой, мочевиной и глицерином в качестве эффективных экстрагентов для разделения смеси МТБЭ–ТБС методом ЖЖЭ. Рассчитанные коэффициенты распределения и селективности позволили количественно оценить и сравнить эффективность различных ГЭР для данной задачи, выявив наиболее перспективные составы. Полученные результаты представляют собой необходимую основу для дальнейшей разработки и оптимизации процесса ЖЖЭ МТБЭ и ТБС с использованием перспективных «зеленых» растворителей.

Ключевые слова

равновесие жидкость–жидкость, глубокие эвтектические растворители, метил-*трет*-бутиловый эфир, *трет*-бутанол, экстракция, селективность

Поступила: 25.05.2025

Доработана: 23.09.2025

Принята в печать: 12.01.2026

Для цитирования

Самаров А.А., Володина Н.Ю., Приходько И.В., Тойкка А.М. Фазовое равновесие в системах *трет*-бутанол – метил-*трет*-бутиловый эфир с глубокими эвтектическими растворителями на основе хлорида холина. *Тонкие химические технологии*. 2026;21(1): 7–17. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2026-21-1-7-17>

RESEARCH ARTICLE

Liquid–liquid phase equilibrium for the *tert*-butanol–methyl *tert*-butyl ether system with choline chloride-based deep eutectic solvents

Artemy A. Samarov✉, Natalya Y. Volodina, Igor V. Prikhodko, Alexander M. Toikka

Saint Petersburg State University, Institute of Chemistry, Saint Petersburg, 198504 Russia

✉ *Corresponding author, e-mail: artemy.samarov@spbu.ru*

Abstract

Objectives. In comparison with methyl *tert*-butyl ether (MTBE) and methanol mixtures, the separation of MTBE and *tert*-butanol (*tert*-butyl alcohol, TBA) mixtures represents a relevant challenge in chemical technology due to limited research in this area. Our aim was to evaluate the potential and efficiency of using choline chloride-based deep eutectic solvents (DESs) as green extractants for the separation of the MTBE–TBA system via liquid–liquid extraction (LLE).

Methods. DESs were prepared by mixing and heating a hydrogen bond acceptor (choline chloride, ChCl) with hydrogen bond donors (HBDs) as follows: malonic acid (1 : 1 molar ratio), glutaric acid (1 : 1), urea (1 : 2), and glycerol (1 : 2). Liquid–liquid phase equilibrium was experimentally studied in four ternary systems containing MTBE, TBA, and DES at temperatures of 293.15 and 313.15 K and atmospheric pressure. The compositions of the equilibrium liquid phases were determined using ¹H nuclear magnetic resonance spectroscopy (500 MHz, dimethyl sulfoxide-*d*₆).

Results. The experimental data allowed the key extraction parameters to be calculated: distribution coefficients for TBA and selectivity for MTBE–TBA separation for each investigated DES. A comparative analysis of the extraction capacity of the synthesized solvents toward the separated components was performed. The experimental phase equilibrium data confirm the fundamental possibility of using the ChCl-based DESs under study as extractants for separating the MTBE–TBA system. The calculated selectivity and distribution coefficient values allow the efficiency of various HBDs within the DES composition to be evaluated for solving this separation task. The comparative analysis of the DES extraction capacity showed a dependence of selectivity on the HBD and a slight dependence of selectivity on temperature. The highest selectivity values were observed for DESs based on ChCl/glycerol (1 : 2) and ChCl/urea (1 : 2) systems.

Conclusions. The feasibility of using DESs based on choline chloride with malonic acid, glutaric acid, urea, and glycerol as extractants for separating the MTBE–TBA mixture by LLE method has been experimentally confirmed. The calculated distribution coefficients and selectivity values enable a quantitative assessment and comparison of the efficiency of different DESs for this task, identifying the most promising compositions. The results obtained can be used as the basis for further development and optimization of the LLE process for MTBE and TBA using promising green solvents.

Keywords

liquid–liquid equilibrium, deep eutectic solvents, methyl *tert*-butyl ether, *tert*-butanol, extraction, selectivity

Submitted: 25.05.2025

Revised: 23.09.2025

Accepted: 12.01.2026

For citation

Samarov A.A., Volodina N.Y., Prikhodko I.V., Toikka A.M. Liquid–liquid phase equilibrium for the *tert*-butanol–methyl *tert*-butyl ether system with choline chloride-based deep eutectic solvents. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2026;21(1):7–17. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2026-21-1-7-17>

ВВЕДЕНИЕ

Метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ) и *трет*-бутанол (*трет*-бутиловый спирт, ТБС) являются важными компонентами в различных химических процессах. МТБЭ долгое время использовался как высокооктановая добавка к моторным топливам, которая улучшает стойкость к детонации двигателей внутреннего сгорания и снижает выбросы парниковых газов [1], хотя в последнее время его применение ограничивается из-за экологических соображений [2]. ТБС является ценным промежуточным продуктом в органическом синтезе, а также может выступать в качестве реагента в синтезе МТБЭ из ТБС и метанола [3] или в реакциях алкилирования [4].

Ключевая сложность разделения МТБЭ и ТБС связана с их близкими физико-химическими свойствами, такими как низкая полярность и схожие температуры кипения, что делает традиционные методы, например ректификацию, недостаточно эффективными для получения продуктов высокой чистоты. Для решения подобных задач в промышленности часто применяют альтернативные подходы, включая экстрактивную ректификацию или жидкостно-жидкостную экстракцию (ЖЖЭ) с использованием селективных экстрагентов [5].

Следует отметить, что различные способы разделения бинарной системы МТБЭ–метанол, включая такие методы, как перапарация с использованием полимерных мембран [6, 7] и ЖЖЭ с применением глубоких эвтектических растворителей (ГЭР) [8], уже были предметом ряда исследований. Однако разделение смеси МТБЭ и ТБС остается значительно менее изученной областью, что и представляет собой актуальную задачу химической технологии. В связи с этим, разработка эффективных методов разделения смеси МТБЭ–ТБС представляет значительный практический интерес для обеспечения высокой чистоты продуктов, рециркуляции реагентов и оптимизации технологических процессов.

В последние годы особое внимание уделяется поиску и применению «зеленых» растворителей, обладающих низкой летучестью, низкой токсичностью и возможностью регенерации. К таким перспективным растворителям относятся ГЭР [9, 10]. ГЭР представляют собой смеси двух или более компонентов (акцептора и донора водородной связи), с температурой плавления значительно ниже, чем у индивидуальных компонентов. Благодаря своей низкой стоимости, простоте приготовления, низкой летучести, потенциальной биоразлагаемости и широким возможностям варьирования свойств путем подбора компонентов [9], ГЭР активно применяются в различных областях, включая экстракционные

процессы [11], органический синтез [12], катализ [13] и электрохимию [14]. Способность ГЭР к селективному растворению различных соединений делает их потенциально эффективными экстрагентами для разделения сложных смесей, включая азеотропные.

Для оценки возможности разделения смеси МТБЭ–ТБС с использованием ГЭР в качестве экстрагента требуется изучить фазовое равновесие в соответствующих многокомпонентных системах. Данные по равновесию жидкость–жидкость являются необходимыми, в частности, для выбора подходящего экстрагента. Несмотря на растущий интерес к ГЭР, экспериментальные данные по фазовым равновесиям в тройных системах ГЭР–простой эфир–спирт в литературе крайне ограничены.

В настоящей работе представлены результаты исследования фазового равновесия жидкость–жидкость в трехкомпонентных системах МТБЭ–ТБС–ГЭР на основе хлорида холина. В качестве доноров водородной связи для ГЭР были использованы малоновая кислота, глутаровая кислота, мочевины и глицерин. Целью работы является оценка возможности использования этих ГЭР в качестве селективных экстрагентов для разделения смеси МТБЭ–ТБС.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Реактивы

В работе были использованы следующие реактивы: ТБС, МТБЭ, хлорид холина, малоновая кислота, глутаровая кислота, мочевины, глицерин. В качестве акцептора водородной связи использовали хлорид холина, приобретенный у *AppliChem* (Германия). Ввиду высокой гигроскопичности перед применением хлорид холина высушивали под вакуумом в течение 5 ч при 313.15 К. В качестве доноров водородной связи были использованы малоновая кислота, глутаровая кислота, мочевины и глицерин (*Vekton*, Россия). МТБЭ и ТБС также были коммерческого происхождения (*Vekton*, Россия). Источники и степень чистоты всех использованных реактивов приведены в табл. 1.

Приготовление ГЭР

Предварительно осушенный хлорид холина и соответствующие доноры водородной связи смешивали в виалах объемом 10 мл в молярных соотношениях 1 : 1 для хлорида холина с малоновой кислотой и глутаровой кислотой и 1 : 2 для хлорида холина с мочевиной и глицерином [15]. Компоненты взвешивали на аналитических весах Pioneer PA-214C (*Ohaus*, США) с точностью ± 0.1 мг. Смеси интенсивно перемешивали с использованием магнитной мешалки

Таблица 1. Методы очистки и чистота используемых реактивов**Table 1.** Purification methods and reagent purity

Вещество Chemical name	Источник Source	Чистота Purity	Метод очистки Purification method	Метод анализа Analysis method
МТБЭ Methyl <i>tert</i> -butyl ether	<i>Vekton</i>	0.990	Нет No	ГХ GC
ТБС <i>tert</i> -Butanol	<i>Vekton</i>	0.990	Нет No	ГХ GC
Глутаровая кислота Glutaric acid	<i>Vekton</i>	0.990	Нет No	ЯМР NMR
Малоновая кислота Malonic acid	<i>Vekton</i>	0.990	Нет No	ЯМР NMR
Мочевина Urea	<i>Vekton</i>	0.990	Нет No	ЯМР NMR
Глицерин Glycerol	<i>Vekton</i>	0.980	Нет No	ЯМР NMR
Хлорид холина Choline chloride	<i>AppliChem</i>	0.960	Сушка Drying	ЯМР NMR

Примечание: ГХ — газовая хроматография; ЯМР — ядерный магнитный резонанс.

Note: GC — gas chromatography; NMR — nuclear magnetic resonance.

с нагревом и магнитного якоря при 323 К (скорость вращения 300 об/мин) до образования прозрачного гомогенного раствора (обычно 30–60 мин), что свидетельствовало о формировании ГЭР. Образование глубоких эвтектических смесей для всех составов подтверждали методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ^1H [16]. Синтезированные ГЭР хранили в герметично закрытых стеклянных виалах при комнатной температуре.

Исследование фазового равновесия

Эксперименты по изучению фазового равновесия жидкость–жидкость проводили в стеклянных виалах (10 мл). Трехкомпонентные смеси получали добавлением к предварительно приготовленному ГЭР точных навесок МТБЭ и ТБС. Смеси интенсивно перемешивали с использованием магнитной мешалки (900 об/мин) в течение 4–6 ч при заданной температуре, поддерживаемой с помощью термостатируемой водяной бани (точность ± 0.1 К), для достижения эффективного массопереноса и установления равновесия. После перемешивания смеси отстаивались не менее 10 ч для полного разделения фаз. Визуально контролировалось наличие четкой границы раздела между верхней органической фазой и нижней фазой ГЭР. Состав каждой из сосуществующих фаз определяли методом ^1H ЯМР-спектроскопии. Измерения проводили при 298.15 К в диметилсульфоксиде- d_6 на спектрометре

AVANCE III (500 МГц, Bruker, Германия). Спектры обрабатывали с помощью программного обеспечения TopSpin 4.0. Количественный анализ проводили путем интегрирования характеристических сигналов протонов каждого компонента в обеих фазах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данном исследовании были экспериментально получены данные о фазовом равновесии жидкость–жидкость для трехкомпонентных систем ТБС–МТБЭ–ГЭР при температурах 293.15 и 313.15 К и атмосферном давлении. В качестве ГЭР были использованы системы: хлорид холина/малоновая кислота (1 : 1), хлорид холина/глутаровая кислота (1 : 1), хлорид холина/мочевина (1 : 2) и хлорид холина/глицерин (1 : 2). Эффективность разделения исследуемых смесей с использованием ГЭР оценивали с помощью коэффициентов распределения компонента (β_i) и селективности (S), рассчитанных по формулам (1) и (2):

$$\beta_i = \frac{\omega_i^{\text{II}}}{\omega_i^{\text{I}}}, \quad (1)$$

$$S = \frac{\omega_i^{\text{I}} \omega_j^{\text{II}}}{\omega_i^{\text{II}} \omega_j^{\text{I}}}, \quad (2)$$

где ω_i — массовая доля; I, II — органическая фаза и фаза ГЭР соответственно; i, j — индексы, отвечающие компонентам системы. Результаты представлены

в табл. 2–7; в них ω_1 , ω_2 и ω_3 — массовые доли ТБС, МТБЭ и хлорида холина соответственно; β_1 — коэффициент распределения спирта; β_2 — коэффициент распределения простого эфира; S — селективность. Во всех экспериментах стандартная неопределенность

определения температуры проведения эксперимента составляла 0.05 К; стандартная неопределенность измерения атмосферного давления — 1.5 кПа; стандартная неопределенность определения концентраций — 0.005 мас. доли.

Таблица 2. Экспериментальные данные о фазовом равновесии жидкость–жидкость в системе ТБС–МТБЭ–ГЭР (хлорид холина/малоновая кислота) при 293.15 К и атмосферном давлении

Table 2. Experimental data on the liquid–liquid phase equilibrium in the *tert*-butanol–methyl *tert*-butyl ether–deep eutectic solvents (DES) (choline chloride/malonic acid) system at 293.15 K and atmospheric pressure

Органическая фаза Organic phase			ГЭР фаза DES phase			β_1	β_2	S
ω_1	ω_2	ω_3	ω_1	ω_2	ω_3			
0.000	1.000	0.000	0.000	0.004	0.570	–	–	–
0.077	0.855	0.000	0.005	0.005	0.576	0.060	0.006	9.8
0.114	0.818	0.000	0.011	0.009	0.564	0.097	0.011	8.8
0.162	0.766	0.000	0.015	0.015	0.557	0.093	0.019	4.9
0.230	0.698	0.000	0.017	0.013	0.560	0.072	0.018	4.0
0.320	0.580	0.000	0.023	0.013	0.562	0.070	0.023	3.1
0.379	0.527	0.000	0.025	0.016	0.574	0.066	0.030	2.2
0.433	0.472	0.000	0.030	0.016	0.596	0.070	0.033	2.1
0.503	0.372	0.000	0.031	0.014	0.572	0.062	0.037	1.7

Примечание. Обозначения в табл. 2–7: ω_1 , ω_2 и ω_3 — массовые доли ТБС, МТБЭ и хлорида холина соответственно; β_1 — коэффициент распределения спирта; β_2 — коэффициент распределения простого эфира; S — селективность. Стандартная неопределенность температуры проведения эксперимента составляла 0.05 К. Стандартная неопределенность измерения атмосферного давления 1.5 кПа. Стандартная неопределенность концентрации 0.005 мас. доли.

Note. Notations in Tables 2–7: ω_1 , ω_2 , ω_3 are the mass fractions of *tert*-butanol, methyl *tert*-butyl ether, and choline chloride, respectively; β_1 is the distribution coefficient of alcohol; β_2 is the distribution coefficient of ether; S is the selectivity. Standard uncertainty of the experimental temperature is 0.05 K. Standard uncertainty of atmospheric pressure measurement is 1.5 kPa. Standard uncertainty of concentration is 0.005.

Таблица 3. Экспериментальные данные о фазовом равновесии жидкость–жидкость в системе ТБС–МТБЭ–ГЭР (хлорид холина/малоновая кислота) при 313.15 К и атмосферном давлении

Table 3. Experimental data on the liquid–liquid phase equilibrium in the *tert*-butanol–methyl *tert*-butyl ether–DES (choline chloride/malonic acid) system at 313.15 K and atmospheric pressure

Органическая фаза Organic phase			ГЭР фаза DES phase			β_1	β_2	S
ω_1	ω_2	ω_3	ω_1	ω_2	ω_3			
0.000	0.936	0.000	0.000	0.008	0.568	–	–	–
0.068	0.860	0.000	0.005	0.007	0.575	0.070	0.008	8.4
0.118	0.809	0.000	0.007	0.008	0.578	0.058	0.010	6.0
0.167	0.745	0.000	0.013	0.012	0.575	0.080	0.016	4.9
0.217	0.693	0.000	0.017	0.013	0.573	0.079	0.018	4.4
0.297	0.614	0.000	0.025	0.014	0.573	0.082	0.023	3.6
0.367	0.546	0.000	0.025	0.012	0.589	0.069	0.023	3.0
0.439	0.479	0.000	0.037	0.013	0.595	0.083	0.028	3.0
0.480	0.393	0.000	0.056	0.016	0.627	0.118	0.041	2.9

Таблица 4. Экспериментальные данные о фазовом равновесии жидкость–жидкость в системе ТБС–МТБЭ–ГЭР (хлорид холина/глутаровая кислота) при 313.15 К и атмосферном давлении**Table 4.** Experimental data on the liquid–liquid phase equilibrium in the *tert*-butanol–methyl *tert*-butyl ether–DES (choline chloride/glutaric acid) system at 313.15 K and atmospheric pressure

Органическая фаза Organic phase			ГЭР фаза DES phase			β_1	β_2	S
ω_1	ω_2	ω_3	ω_1	ω_2	ω_3			
0.000	0.949	0.000	0.000	0.014	0.503	–	–	–
0.057	0.887	0.000	0.007	0.011	0.505	0.125	0.013	9.6
0.117	0.793	0.000	0.015	0.011	0.526	0.127	0.014	9.3
0.166	0.738	0.000	0.027	0.014	0.505	0.162	0.020	8.3
0.234	0.653	0.000	0.039	0.016	0.522	0.165	0.025	6.7
0.303	0.576	0.000	0.048	0.017	0.515	0.159	0.030	5.3
0.379	0.508	0.000	0.055	0.016	0.509	0.144	0.031	4.7
0.435	0.452	0.000	0.075	0.022	0.537	0.172	0.049	3.5
0.491	0.394	0.000	0.089	0.022	0.534	0.181	0.055	3.3
0.523	0.367	0.000	0.101	0.024	0.534	0.193	0.064	3.0
0.564	0.314	0.000	0.113	0.025	0.555	0.200	0.080	2.5

Таблица 5. Экспериментальные данные о фазовом равновесии жидкость–жидкость в системе ТБС–МТБЭ–ГЭР (хлорид холина/мочевина) при 313.15 К и атмосферном давлении**Table 5.** Experimental data on the liquid–liquid phase equilibrium in the *tert*-butanol–methyl *tert*-butyl ether–DES (choline chloride/urea) system at 313.15 K and atmospheric pressure

Органическая фаза Organic phase			ГЭР фаза DES phase			β_1	β_2	S
ω_1	ω_2	ω_3	ω_1	ω_2	ω_3			
0.000	1.000	0.000	0.000	0.000	0.527	–	–	–
0.053	0.947	0.000	0.004	0.004	0.525	0.072	0.004	18.9
0.140	0.860	0.000	0.008	0.004	0.532	0.054	0.005	10.5
0.233	0.767	0.000	0.010	0.005	0.530	0.044	0.007	6.5
0.305	0.695	0.000	0.014	0.006	0.530	0.047	0.008	5.8
0.348	0.648	0.000	0.017	0.006	0.514	0.050	0.009	5.6
0.390	0.607	0.000	0.026	0.008	0.532	0.068	0.013	5.3
0.435	0.561	0.000	0.041	0.011	0.549	0.094	0.019	5.0
0.536	0.451	0.000	0.068	0.012	0.520	0.127	0.026	4.9
0.609	0.373	0.000	0.097	0.013	0.498	0.159	0.034	4.7
0.654	0.333	0.000	0.144	0.021	0.456	0.221	0.063	3.5
0.709	0.274	0.000	0.158	0.023	0.466	0.222	0.083	2.7
0.777	0.200	0.000	0.174	0.021	0.464	0.224	0.107	2.1

Таблица 6. Экспериментальные данные о фазовом равновесии жидкость–жидкость в системе ТБС–МТБЭ–ГЭР (хлорид холина/глицерин) при 293.15 К и атмосферном давлении

Table 6. Experimental data on the liquid–liquid phase equilibrium in the *tert*-butanol–methyl *tert*-butyl ether–DES (choline chloride/glycerol) system at 293.15 K and atmospheric pressure

Органическая фаза Organic phase			ГЭР фаза DES phase			β_1	β_2	S
ω_1	ω_2	ω_3	ω_1	ω_2	ω_3			
0.000	1.000	0.000	0.000	0.002	0.425	–	–	–
0.053	0.947	0.000	0.004	0.002	0.421	0.070	0.002	28.5
0.105	0.895	0.000	0.007	0.002	0.418	0.066	0.003	24.0
0.134	0.866	0.000	0.008	0.004	0.419	0.062	0.005	13.1
0.207	0.793	0.000	0.013	0.006	0.416	0.061	0.007	8.4
0.283	0.702	0.000	0.018	0.005	0.414	0.062	0.008	8.1
0.351	0.634	0.000	0.020	0.005	0.414	0.056	0.008	7.1
0.412	0.571	0.000	0.022	0.005	0.416	0.053	0.009	5.8
0.481	0.498	0.000	0.025	0.007	0.411	0.051	0.014	3.7
0.556	0.412	0.000	0.035	0.008	0.421	0.062	0.020	3.1

Таблица 7. Экспериментальные данные о фазовом равновесии жидкость–жидкость в системе ТБС–МТБЭ–ГЭР (хлорид холина/глицерин) при 313.15 К и атмосферном давлении

Table 7. Experimental data on the liquid–liquid phase equilibrium in the *tert*-butanol–methyl *tert*-butyl ether–DES (choline chloride/glycerol) system at 313.15 K and atmospheric pressure

Органическая фаза Organic phase			ГЭР фаза DES phase			β_1	β_2	S
ω_1	ω_2	ω_3	ω_1	ω_2	ω_3			
0.000	1.000	0.000	0.000	0.002	0.425	–	–	–
0.043	0.957	0.000	0.007	0.005	0.419	0.172	0.005	33.6
0.105	0.895	0.000	0.009	0.003	0.420	0.090	0.003	26.0
0.132	0.855	0.000	0.012	0.006	0.417	0.090	0.007	13.7
0.206	0.780	0.000	0.015	0.004	0.411	0.073	0.006	13.2
0.309	0.675	0.000	0.015	0.007	0.408	0.050	0.011	4.7
0.362	0.624	0.000	0.018	0.007	0.415	0.049	0.011	4.5
0.399	0.580	0.000	0.023	0.008	0.414	0.057	0.013	4.4
0.480	0.494	0.000	0.027	0.009	0.417	0.057	0.017	3.2
0.570	0.400	0.000	0.032	0.009	0.418	0.056	0.022	2.6

Экспериментальные данные, приведенные в табл. 2–6, были представлены в виде треугольных диаграмм Гиббса–Розебома (рис. 1–4). Анализ диаграмм показывает, что все исследованные системы характеризуются наличием значительных областей гетерогенности. Во всех случаях наблюдается крайне низкая

взаимная растворимость между органической фазой (богатой МТБЭ и ТБС) и фазой ГЭР. Концентрация ГЭР в равновесной органической фазе (ω_3) минимальна (близка к нулю) во всех экспериментальных точках, что сводит к минимуму потери экстрагента и упрощает дальнейшую очистку конечных веществ.

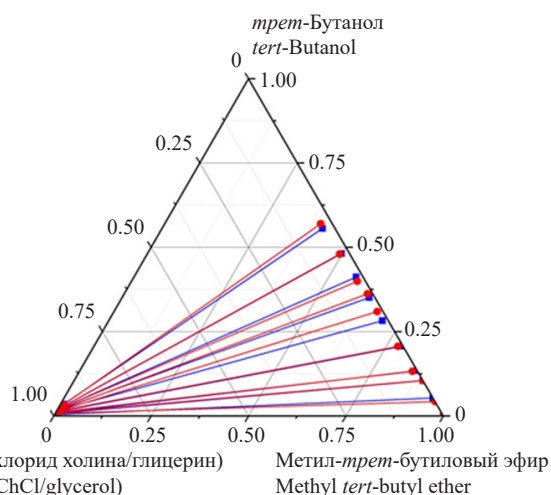


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы ТБС–МТБЭ–ГЭР на основе хлорида холина и глицерина при температуре 293.15 К (■) и 313.15 К (●) и атмосферном давлении

Fig. 1. Phase diagram of the *tert*-butanol–methyl *tert*-butyl ether–DES system based on choline chloride and glycerol at temperatures of 293.15 K (■) and 313.15 K (●) and atmospheric pressure

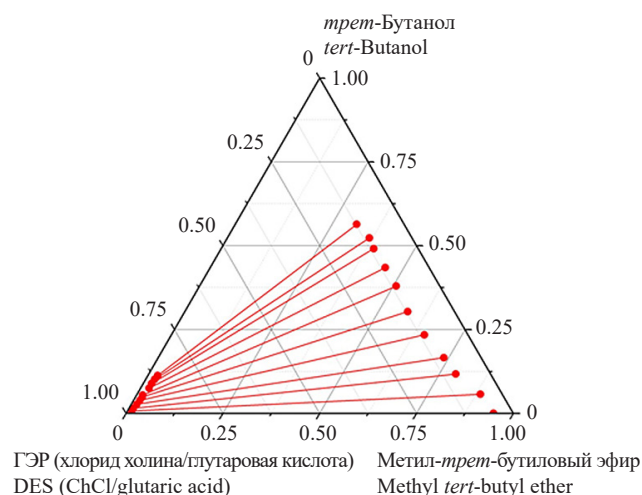


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы ТБС–МТБЭ–ГЭР на основе хлорида холина и глутаровой кислоты при температуре 313.15 К и атмосферном давлении

Fig. 2. Phase diagram of the *tert*-butanol–methyl *tert*-butyl ether–DES system based on choline chloride and glutaric acid at a temperature of 313.15 K and atmospheric pressure

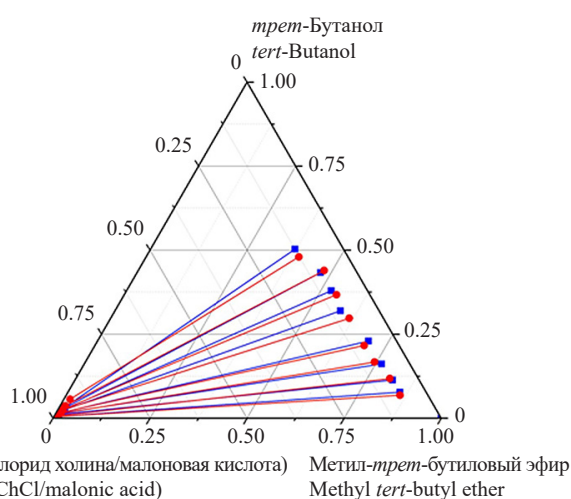


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы МТБЭ–ТБС–ГЭР на основе хлорида холина и малоновой кислоты при температуре 293.15 К (■) and 313.15 К (●) и атмосферном давлении

Fig. 3. Phase diagram of the *tert*-butanol–methyl *tert*-butyl ether–DES system based on choline chloride and malonic acid at temperatures of 293.15 K (■) and 313.15 K (●) and atmospheric pressure

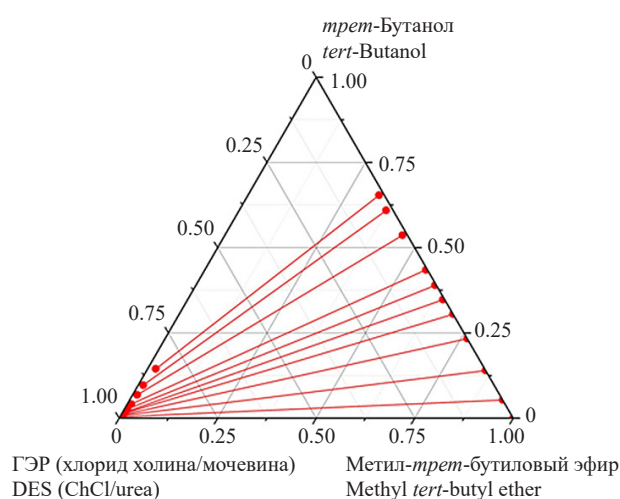


Рис. 4. Фазовая диаграмма системы МТБЭ–ТБС–ГЭР на основе хлорида холина и мочевины при температуре 313.15 К (●) и атмосферном давлении

Fig. 4. Phase diagram of the *tert*-butanol–methyl *tert*-butyl ether–DES system based on choline chloride and urea at a temperature of 313.15 K (●) and atmospheric pressure

Эффективность экстракции ТБС из смеси с МТБЭ оценивалась с помощью коэффициентов распределения ТБС (β_1) и селективности (S). Коэффициенты распределения ТБС, рассчитанные для всех систем (табл. 2–7), в большинстве случаев имеют значения меньше единицы, что указывает на то, что равновесная концентрация ТБС выше в органической фазе, чем в фазе ГЭР. Несмотря на это, для оценки

пригодности ГЭР в качестве экстрагента ключевым параметром является селективность, показывающая способность ГЭР преимущественно извлекать ТБС по сравнению с МТБЭ. Значения селективности для всех исследованных ГЭР значительно превышают единицу, подтверждая их способность селективно экстрагировать ТБС из смеси с МТБЭ. Наибольшие значения селективности наблюдаются при низких

концентрациях ТБС в органической фазе и постепенно снижаются с ростом его содержания (рис. 5). Для аппроксимации значений селективности была использована степенная функция. Конкретное выражение этой функции для каждой из исследованных систем представлено на рис. 5.

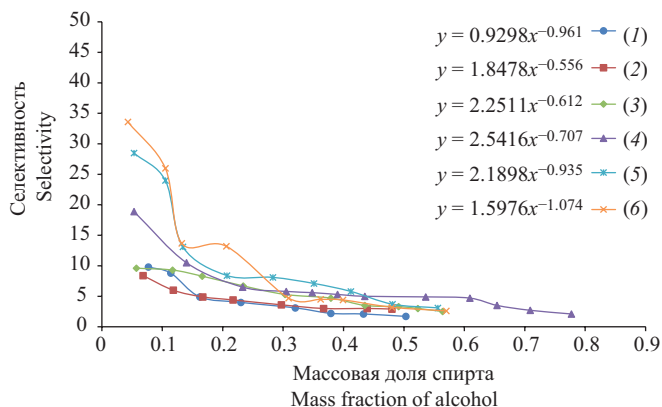


Рис. 5. Значения селективности в зависимости от массовой доли спирта: (1) малоновая кислота при 293.15 К; (2) малоновая кислота при 313.15 К; (3) глутаровая кислота при 313.15 К; (4) мочевины при 313.15 К; (5) глицерин при 293.15 К; (6) глицерин при 313.15 К

Fig. 5. Selectivity values vs alcohol mass fraction: (1) malonic acid at 293.15 K; (2) malonic acid at 313.15 K; (3) glutaric acid at 313.15 K; (4) urea at 313.15 K; (5) glycerol at 293.15 K; (6) glycerol at 313.15 K

Сравнительный анализ эффективности различных ГЭР показывает зависимость селективности от природы донора водородной связи. Наиболее высокие значения селективности демонстрируют системы с ГЭР на основе глицерина и мочевины. Например, при 313.15 К максимальная селективность для ГЭР состава хлорид холина/глицерин достигает 33.6, а для ГЭР состава хлорид холина/мочевина при 313.15 К — 18.9. Системы с ГЭР на основе дикарбоновых кислот (малоновой и глутаровой) показывают заметно более низкую селективность, максимальные значения которой сопоставимы между собой и составляют 9.8 и 9.6 соответственно. Различия в селективности связаны с различиями в силе и характере водородных связей, образующихся между компонентами ГЭР и экстрагируемым ТБС. Глицерин и мочевина способны формировать более разветвленную и стабильную сетку водородных связей с ТБС по сравнению с дикарбоновыми кислотами, что заметно увеличивает их селективность по отношению к ТБС.

Влияние температуры на фазовое равновесие и селективность было изучено на примере систем

с ГЭР состава хлорид холина/малоновая кислота и хлорид холина/глицерин. В обоих случаях наблюдается незначительное влияние температуры на селективность разделения при температурах 293.15 и 313.15 К. Таким образом, проведение процесса экстракции возможно при комнатной температуре без существенной потери эффективности.

Полученные экспериментальные данные демонстрируют высокую селективность ГЭР на основе глицерина и мочевины по отношению к ТБС, что делает их перспективными «зелеными» растворителями для разделения данной смеси методом ЖЖЭ, особенно в областях низких концентраций спирта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено исследование фазового равновесия жидкость–жидкость в трехкомпонентных системах МТБЭ–ТБС–ГЭР. Получены новые экспериментальные данные о составах сосуществующих жидких фаз с использованием четырех ГЭР на основе хлорида холина и доноров водородной связи: малоновой кислоты, глутаровой кислоты, мочевины и глицерина, при температурах 293.15 и 313.15 К и атмосферном давлении.

На основе экспериментальных данных рассчитаны коэффициенты распределения ТБС и селективности разделения ТБС–МТБЭ, подтверждающие пригодность исследованных ГЭР для экстракционного разделения данной смеси. Сравнительный анализ показал, что ГЭР на основе глицерина и мочевины обладают наибольшей селективностью. Установлено незначительное влияние температуры на селективность разделения в исследованном диапазоне.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-23-00054). Авторы выражают благодарность Ресурсному центру СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования» за помощь в проведении аналитических исследований.

Acknowledgments

The reported study was funded by the Russian Science Foundation (project No. 24-23-00054). The authors acknowledge the Resource Center of Saint Petersburg State University “Magnetic Resonance Research Center” for the help in analytical investigations.

Вклад авторов

А.А. Самаров — разработка концепции исследования, интерпретация экспериментальных данных, обсуждение результатов, написание текста статьи.

Н.Ю. Володина — проведение экспериментальных исследований, разработка эксперимента, обсуждение результатов, написание текста статьи.

И.В. Приходько — написание текста статьи.

А.М. Тойкка — разработка концепции исследования, обсуждение результатов, написание текста статьи.

Authors' contributions

A.A. Samarov — research concept, analysis of the results, writing the text of the manuscript.

N.Y. Volodina — conducting the experiments, design of the experiments, analysis of the results, writing the text of the manuscript.

I.V. Prikhodko — writing the text of the manuscript.

A.M. Toikka — research concept, analysis of the results, writing the text of the manuscript.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

- Li S., Qian K., Wang S., Liang K., Yan W. Polypyrrole-Grafted Coconut Shell Biological Carbon as a Potential Adsorbent for Methyl *Tert*-Butyl Ether Removal: Characterization and Adsorption Capability. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 2017;14(2):113. <https://doi.org/10.3390/ijerph14020113>
- Levchuk I., Bhatnagar A., Sillanpää M. Overview of Technologies for Removal of Methyl *Tert*-Butyl Ether (MTBE) from Water. *Sci. Total Environ.* 2014;476–477: 415–433. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.01.037>
- Knifton J.F., Edwards J.C. Methyl *Tert*-Butyl Ether Synthesis from *Tert*-Butanol via Inorganic Solid Acid Catalysis. *Appl. Catal. A Gen.* 1999;183(1):1–13. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00374-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00374-3)
- Yadav G.D., Doshi N.S. Alkylation of Aniline with Methyl-*Tert*-Butyl Ether (MTBE) and *Tert*-Butanol over Solid Acids: Product Distribution and Kinetics. *J. Mol. Catal. A Chem.* 2003;194(1-2):195–209. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(02\)00526-5](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(02)00526-5)
- Zeng Q., Hu B., Cheng H., Chen L., Huang J., Qi Z. Liquid–Liquid Equilibrium for the System of Ionic Liquid [BMIm][HSO₄] Catalysed Isobutyl Isobutyrate Formation. *J. Chem. Thermodyn.* 2018;122:162–169. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.03.015>
- Castro-Muñoz R., Galiano F., Fila V., Drioli E., Figoli A. Matrimid@5218 Dense Membrane for the Separation of Azeotropic MeOH-MTBE Mixtures by Pervaporation. *Sep. Purif. Technol.* 2018;199:27–36. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.01.045>
- Villegas M., Romero A.I., Parentis M.L., Castro Vidaurre E.F., Gottifredi J.C. Acrylic Acid Plasma Polymerized Poly-(3-Hydroxybutyrate) Membranes for Methanol/MTBE Separation by Pervaporation. *Chem. Eng. Res. Des.* 2016;109:234–248. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.01.018>
- Esfahani H.S., Khoshshima A., Pazuki G., Hosseini A. Separation of Methanol and Ethanol from Azeotropic MTBE Mixtures Using Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvents. *J. Mol. Liq.* 2023;381:121641. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121641>
- Gao Y., Fan M., Cheng X., Liu X., Yang H., Ma W., Guo M., Li L. Deep Eutectic Solvent: Synthesis, Classification, Properties and Application in Macromolecular Substances. *Int. J. Biol. Macromol.* 2024;278(Part 2):134593. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.134593>
- Ganorkar S.B., Hadole P.M., Patil M.R., Pardeshi C.V., Bobade P.S., Shirkhedkar A.A., Vander Heyden Y. Deep Eutectic Solvents in Analysis, Delivery and Chemistry of Pharmaceuticals. *Int. J. Pharm.* 2025;672:125278. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2025.125278>
- Cardona Jimenez M.E., Rodríguez-Ruiz A.C., Velez A., Agudelo-Laverde L.M., Bodoira R.M., Santagapita P.R. An Approach to Subcritical Fluid and Natural Deep Eutectic Solvent-Ultrasound Assisted Extractions as Green Alternatives for Pecan Nutshell Phenolic Compounds Recovery. *Food Bioprod. Process.* 2025;151:137–147. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2025.03.005>
- Alqahtani A.S. Indisputable Roles of Different Ionic Liquids, Deep Eutectic Solvents and Nanomaterials in Green Chemistry for Sustainable Organic Synthesis. *J. Mol. Liq.* 2024;399:124469. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.124469>
- Samarov A., Volodina N., Prikhodko I., Toikka A. Liquid–Liquid Equilibrium in Systems with Transesterification of Alcohol (*n*-Propanol Or *n*-Butanol)–Ethyl Formate with Deep Eutectic Solvent Based on Choline Chloride at 293.15 and 313.15 K. *J. Chem. Eng. Data* 2024;69(9):3103–3110. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.4c00281>
- Lan S., Li Y., Xue S., Zhu T., Yan H. Application of Deep Eutectic Solvents Modified Oxidized Hydrogen-Substituted Graphyne in Adsorption and Electrochemistry. *J. Mol. Liq.* 2021;335:116532. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116532>
- Samarov A., Prikhodko I., Liubichev D., Toikka M. Liquid–Liquid Equilibrium of Alcohol–Ester Systems with Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride and Alkanediols (Ethylene Glycol or Propylene Glycol). *J. Chem. Eng. Data* 2022;67(3):707–716. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.1c00913>
- Golikova A., Samarov A., Trofimova M., Rabdano S., Toikka M., Pervukhin O., Toikka A. Chemical Equilibrium for the Reacting System Acetic Acid–Ethanol–Ethyl Acetate–Water at 303.15 K, 313.15 K and 323.15 K. *J. Solution Chem.* 2017;46:374–387. <https://doi.org/10.1007/s10953-017-0583-1>

Об авторах

Самаров Артемий Андреевич, к.х.н., доцент кафедры «Химическая термодинамика и кинетика», ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет» (198504, Россия, Санкт-Петербург, Университетский пр-т, д. 26). E-mail: artemy.samarov@spbu.ru. Scopus Author ID 55335306400, ResearcherID I-7156-2013, SPIN-код РИНЦ 4621-1390, <https://orcid.org/0000-0002-9385-1335>

Володина Наталья Юрьевна, аспирант, кафедра «Химическая термодинамика и кинетика», ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет» (198504, Россия, Санкт-Петербург, Университетский пр-т, д. 26). E-mail: natalya-volodina-2012@mail.ru. Scopus Author ID 57204088812, SPIN-код РИНЦ 5899-3233, <https://orcid.org/0000-0002-5606-544X>

Приходько Игорь Владимирович, к.х.н., доцент кафедры «Химическая термодинамика и кинетика», ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет» (198504, Россия, Санкт-Петербург, Университетский пр-т, д. 26). E-mail: i.prikhodko@spbu.ru. Scopus Author ID 6508122109, ResearcherID J-4316-2013, SPIN-код РИНЦ 7077-7137, <https://orcid.org/0000-0003-0789-3772>

Тойкка Александр Матвеевич, д.х.н., профессор кафедры «Химическая термодинамика и кинетика», ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет» (198504, Россия, Санкт-Петербург, Университетский пр-т, д. 26). E-mail: a.toikka@spbu.ru. Scopus Author ID 6603464176, ResearcherID A-5698-2010, SPIN-код РИНЦ 1545-7137, <http://orcid.org/0000-0002-1863-5528>

About the Authors

Artemy A. Samarov, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Chemical Thermodynamics and Kinetics, Saint Petersburg State University (26, Universitetskii pr., St. Petersburg, 198504, Russia). E-mail: artemy.samarov@spbu.ru. Scopus Author ID 55335306400, ResearcherID I-7156-2013, RSCI SPIN-code 4621-1390, <https://orcid.org/0000-0002-9385-1335>

Natalya Y. Volodina, Postgraduate Student, Department of Chemical Thermodynamics and Kinetics, Saint Petersburg State University (26, Universitetskii pr., St. Petersburg, 198504, Russia). E-mail: natalya-volodina-2012@mail.ru. Scopus Author ID 57204088812, RSCI SPIN-code 5899-3233, <https://orcid.org/0000-0002-5606-544X>

Igor V. Prikhodko, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Chemical Thermodynamics and Kinetics, Saint Petersburg State University (26, Universitetskii pr., St. Petersburg, 198504, Russia). E-mail: i.prikhodko@spbu.ru. Scopus Author ID 6508122109, ResearcherID J-4316-2013, RSCI SPIN-code 7077-1388, <https://orcid.org/0000-0003-0789-3772>

Alexander M. Toikka, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of Chemical Thermodynamics and Kinetics, Saint Petersburg State University (26, Universitetskii pr., St. Petersburg, 198504, Russia). E-mail: a.toikka@spbu.ru. Scopus Author ID 6603464176, ResearcherID A-5698-2010, RSCI SPIN-code 1545-7137, <http://orcid.org/0000-0002-1863-5528>

УДК 541.64+546.284-31+547.424

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2026-21-1-18-29>

EDN VEYWWH



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Гидролиз тетраэтоксисилана в ассоциированных средах предельных диолов и их эфиров

А.М. Бондарева✉, И.И. Пашкин, А.В. Крылов

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

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

Аннотация

Цели. Исследование особенностей процесса гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) в ассоциированных средах предельных диолов и их эфиров в кислых условиях. В качестве ассоциированных систем были выбраны пропилен- и бутиленгликоль, а также этилкарбитол.

Методы. Исследование процессов ассоциации, гидролиза и конденсации в системе ТЭОС–диолы проводили методами потенциометрии, инфракрасной спектроскопии и динамического рассеяния света в жидких средах. Кислотность среды обеспечивалась добавлением не более 0.3 мас. % HCl.

Результаты. Гидролиз ТЭОС в ассоциированных спиртовых средах лимитируется протеканием реакции образования силанола $(\text{RO})_3\text{SiOH}$, который в дальнейшем взаимодействует с ассоциированным диолом, что приводит к встраиванию групп $(\text{RO})_3\text{SiO}$ в сетку водородных связей диолов. Это подтверждается снижением самоассоциации диолов с уменьшением размера в доменах диол– $(\text{RO})_3\text{SiO}$ до 1–7 мкм.

Выводы. Использование в качестве реакционной среды диолов для ТЭОС при малом содержании H_2O в кислых средах ограничивает глубину гидролиза и конденсации, что увеличивает возможность протекания реакций этерификации диола алкокси-производными силанолами. Большой эффект на степень ассоциации оказывает уменьшение числа гидроксильных групп при переходе от диолов к их эфирам.

Ключевые слова

ассоциация, гидродинамический радиус, гидролиз, диолы, ИК-спектроскопия, коэффициент диффузии, лазерная дифракция, тетраэтоксисилан

Поступила: 05.07.2024

Доработана: 18.09.2025

Принята в печать: 15.01.2026

Для цитирования

Бондарева А.М., Пашкин И.И., Крылов А.В. Гидролиз тетраэтоксисилана в ассоциированных средах предельных диолов и их эфиров. *Тонкие химические технологии*. 2026;21(1):18–29. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2026-21-1-18-29>

RESEARCH ARTICLE

Hydrolysis of tetraethoxysilane in various associated media of diols

Alevtina M. Bondareva✉, Igor I. Pashkin, Alexander V. Krylov

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

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

Abstract

Objectives. To investigate the specific features of tetraethoxysilane (TEOS) hydrolysis in associated media of saturated diols and their esters in acidic media. Propylene- and butylene glycols and ethylcarbitol were selected as associated systems.

Methods. Association, hydrolysis, and condensation processes in the TEOS–diol system were studied by potentiometry, infrared spectroscopy, and dynamic light scattering in liquid media. The acidic environment was created by adding HCl in the amount not exceeding 0.3 wt %.

Results. The hydrolysis of TEOS in associated alcohol media is limited by the reaction that yields silanol $(\text{RO})_3\text{SiOH}$, which further interacts with the associated diol. This results in the incorporation of $(\text{RO})_3\text{SiO}$ groups into the hydrogen bond network of diols. This is confirmed by a decrease in the self-association of diols with a decrease in size in the diol– $(\text{RO})_3\text{SiO}$ domains of up to 1–7 μm .

Conclusions. The use of diols as a reaction medium for TEOS with a low content of H_2O in acidic media limits the depth of hydrolysis and condensation, which increases the possibility of esterification reactions of diol with alkoxy derivatives of silanols. The decreased number of hydroxyl groups during the transition from diols to their esters has a significant effect on the degree of association.

Keywords

association, diffusion coefficient, diols, IR spectroscopy, hydrodynamic radius, hydrolysis, laser diffraction, tetraethoxysilane

Submitted: 05.07.2024

Revised: 18.09.2025

Accepted: 15.01.2026

For citation

Bondareva A.M., Pashkin I.I., Krylov A.V. Hydrolysis of tetraethoxysilane in various associated media of diols. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2026;21(1):18–29. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2026-21-1-18-29>

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время широкое распространение для получения прозрачных формоустойчивых гибридных материалов (ГМ) приобрела золь-гель технология. Гибридные материалы, полученные с помощью золь-гель процесса, позволяют встраивать органические группы в неорганические системы [1]. Оптимизация условий синтеза позволяет создавать ГМ со свойствами, которые являются как суммой индивидуальных вкладов обоих компонентов, так и сами обладают специфическими и уникальными характеристиками [2, 3].

Золь-гель процесс также позволяет получать новые материалы с высокой чистотой и однородностью в относительно мягких условиях. Исключительные свойства этих материалов обусловлены огромной межфазной областью полимер-нанонаполнитель и зависят от силы межфазного взаимодействия. Кроме того, полимерные гибриды демонстрируют оптическую прозрачность благодаря малому размеру доменов неоднородности [4, 5].

Главное преимущество золь-гель технологии, включающее в себя процессы гидролиза и конденсации, заключается в возможности настройки синтеза путем изменения и мониторинга параметров реакции (например, pH, природы катализатора, температуры и/или соотношения реагентов) [3]. Формирование гелей с контролируемой наноразмерной архитектурой, уникальной морфологией и свойствами в мягких реакционных условиях [6] обуславливает широкий спектр применения их в качестве, например, гибридных покрытий [7], биогибридов [8] и материалов для медицины [9].

Существенное место в гелевых материалах занимают гели кремниевой кислоты, которые представляют собой пористые эластичные материалы с трехмерной полимерной сеткой, поры которых заполнены главным образом молекулами растворителей или воды в гидрогелях обычно до 70–99% [10].

Число биомедицинских применений гидрогелей стремительно растет благодаря их уникальным физическим, структурным и механическим свойствам.

Полимерная сетка кремниевой кислоты, заполненная водой, придает гидрогелям уникальные свойства, которые делают их особенно привлекательными для применения в биомедицинской инженерии [10–13].

Образование трехмерной силоксановой сетки при синтезе гибридных золь-гелей и дальнейшая полимеризация образующихся дисперсных частиц кремниевой кислоты приводят к капиллярно-пористой структуре эластичного геля [14].

Стратегия синтеза гибридных золь-гель материалов представлена в основном двумя путями синтеза [3, 14–15]:

- одностадийный синтез в щелочной среде (соконденсация);
- двухстадийный синтез, при котором первая стадия гидролиза преимущественно проходит в кислых условиях, а вторая стадия щелочной конденсации проводится отдельно (силилирование).

Основное различие между этими двумя стратегиями проявляется в степени введения органических групп, которые присоединяются к внутренним и внешним стенкам пор во время их формирования.

Для двухстадийного синтеза после формирования пор органический модификатор в стадии силилирования прикрепляется только к внешним стенкам пор, что повышает предел внедрения органического растворителя до 40% и более [9]. В этих системах межфазные свойства играют важную роль в определении конечной функции материала. В зависимости от типа межфазной границы золь-гель процесс позволяет сформировать два основных класса ГМ.

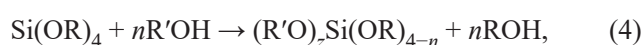
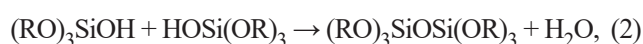
В первом случае неорганические и органические компоненты соединяются слабыми (нековалентными) связями, включая ионные взаимодействия, водородные связи (Н-связи), ван-дер-ваальсовы силы и π - π взаимодействия [1]. Примером первого класса является «включение» органической молекулы в образовавшиеся полости неорганической матрицы, например, родамина 6G [16] или ферментов [17]. Во втором классе материалов внедренная фаза прочно связана химическими связями с кремниевой матрицей геля.

Известен также способ управления золь-гель процессом при использовании органических компонентов в качестве шаблонов [18–21] и получения конечных продуктов, которые зависят от органической и неорганической интерфазы. В зависимости от назначения продукта шаблон или жертвенный спейсер могут быть химически удалены, оставляя свободные пространства с определенным размером пор [20].

В литературе обсуждается множество методов моделирования синтеза с использованием широкого спектра растворителей, поверхностно-активных веществ и природных продуктов [22, 23]. В этом

отношении интересными растворителями могут являться высоко ассоциированные спирты [24] и полиолы [25], обладающие прочной внутренней сеткой водородных связей. Для получения неорганических структур используются преимущественно алкоксисиланы, в том числе тетраэтоксисилан (ТЭОС), который является одним из наиболее распространенных прекурсоров для формирования кремнеземной сетки *in situ* в органической матрице.

Синтез гелей кремниевой кислоты состоит из стадии гидролиза алкоксидов кремния, растворенных в различных спиртах ROH в присутствии минеральных кислот или основного катализатора (уравнение 1), и последовательных реакций конденсации с участием силанольных групп, в результате чего образуются силоксановые связи и побочные продукты, которыми являются молекулы воды (уравнение 2) или спирта (уравнение 3):



Золь-гель процесс чувствителен к природе катализатора. Кислотные катализаторы способствуют преимущественно процессу гидролиза, в то время как основной катализ реализует главным образом процесс поликонденсации [3]. Выбор катализатора определяет механизм роста кремнеземных доменов и является важным фактором для дисперсии наполнителя.

Морфология конечного продукта в большинстве случаев контролируется типом используемого катализатора. Реакции, катализируемые кислотами, приводят к образованию трехмерного геля или сетевой структуре [26, 27], в то время как реакции, катализируемые основаниями, приводят к образованию конденсированных частиц сферической формы [28, 29].

Авторами показано, что стадия гидролиза (уравнение 1) является лимитирующим этапом для образования частиц не только в щелочных средах [30–32], но и в системах, катализируемых кислотами [33, 34].

Роль спирта-растворителя довольно сложна по сравнению с другими компонентами в золь-гель системах. Природа и содержание спирта имеют существенное значение с точки зрения растворимости промежуточных продуктов, содержащих полярные и заряженные группы [34]. Помимо регулирования смешиваемости системы, спирт, используемый в процессе синтеза, может играть роль реактива в реакциях переэтерификации (транс-этерификации) (уравнение 4). Для низкомолекулярных спиртов — метанола

и этанола, — по мнению авторов [34], переэтерификация ТЭОС пренебрежимо мала и во многом определяется соотношением вода/спирт.

При синтезе гелей кремниевой кислоты, в среде спирта как растворителя, могут также протекать стадии силилирования ROH алкоксисиланолами (уравнение 5).

Ранее методами ядерного магнитного резонанса ^{29}Si и ^{13}C и малоуглового рентгеновского рассеяния установлено [35, 36], что в щелочной среде скорости стадий конденсации снижаются при переходе от исходного мономера ТЭОС к димеру с силоксановой связью. При прохождении реакции в метаноле или этаноле обнаружено, что переэтерификация между метанолом и ТЭОС действительно происходит (уравнение 4), однако она незначительна по сравнению с образованием гидролизованных промежуточных продуктов (уравнение 1). Авторы считают, что различия в размерах кремнийсодержащих частиц в реакции в среде метанола или этанола обусловлены термодинамическими взаимодействиями между растворителем и гидролизованными промежуточными соединениями силанольной природы.

В работе [37] изучено влияние растворителя на кинетику начального этапа гидролиза с точки зрения полярности растворителей и образования водородных связей. Показано, что начальная скорость гидролиза и средний размер частиц увеличивается с ростом молекулярной массы первичных спиртов. Для вторичных спиртов скорость гидролиза уменьшается одновременно с ростом размера частиц.

В работе [38] изучено влияние различных спиртов на скорости реакции и размер частиц кремнезема, синтезируемых путем гидролиза и конденсации ТЭОС. Частицы кремнезема размером от 100 нм до 2 мкм были получены путем изменения состава ROH , где $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n-1}$, n принимает значения от 1 до 15. Реакции протекали быстрее всего в смеси этанол/деканол $\sim 1 : 1$ и медленнее — в чистом этаноле. Авторы установили, что как скорость гидролиза, так и скорость конденсации увеличивается с уменьшением полярности растворителя. В то же время никакой зависимости между полярностью и константами скорости не наблюдается.

В ряде исследований показано, что алкоксиобмен активизируется в кислой среде, в то время как в основных средах он не может быть обнаружен [33, 39]. Однако в работе Лима с соавторами [40] установлена возможность быстрого обмена алкоксигрупп

на ранней стадии гидролиза ТЭОС в основной среде. В этих условиях скорость реакции и размер частиц кремнезема в результате реакции изменяется.

Благодаря пониманию структуры границ раздела фаз в органических и неорганических гибридных материалах, полученных в золь-гель процессах, становится возможным управление структурой и свойствами гелей кремниевой кислоты, что чрезвычайно важно при синтезе новых перспективных материалов.

Ассоциированные среды характеризуются сильным межмолекулярным связыванием посредством водородных связей или диполь- и ион-дипольными взаимодействиями, например, для поливинилпирролидона. К системам с сильными водородными связями относятся предельные 1,2- и 1,3-диолы, триолы, полиолы и их эфиры.

В настоящей работе рассмотрены результаты гидролиза ТЭОС в диолах: 1,3-пропиленгликоле (ПГ), 1,3-бутиленгликоле (БГ) и моноэтиловом эфире диэтиленгликоля — этилкарбитоле (ЭК) методами инфракрасной (ИК) спектроскопии и динамического рассеяния света (dynamic light scattering, DLS) в кислой среде. Кислая среда обеспечивалась добавлением HCl . Концентрация H_2O определялась только содержанием воды в исходных диолах и/или воды, введенной с HCl , и не превышала 0.3 мас. %.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались следующие химические соединения:

- 1,3-бутиленгликоль (*ХимФарм*, Россия) (CAS № 107-88-0), содержание основного вещества не менее 99.5%;
- 1,3-пропиленгликоль (*НОВАТОРХИМ*, Россия) (CAS № 504-63-2), 99.95%;
- этилкарбитол (2-(2-этоксиэтокси)этанол) (*БИОАМИН-РУС*, Россия) (CAS № 111-90-0), ТУ 2422-125-05766801-2003, высший сорт, содержание основного вещества не менее 99%, этиленгликоля — 0.8%;
- тетраэтоксисилан (тетраэтилсиликат) (*ЭКОС-1*, Россия) (CAS № 78-10-4), ТУ 2435-419-05763441-2003, содержание основного вещества не менее 99.5%, этилового спирта — не более 0.10%;
- HCl (*ХИММЕД*, Россия);
- вода дистиллированная H_2O (Россия, РТУ МИРЭА, ИТХТ им. М.В. Ломоносова, кафедра Физической химии им. Я.К. Сыркина), ГОСТ Р 58144-2018¹.

¹ ГОСТ Р 58144-2018. Национальный стандарт Российской Федерации. Вода дистиллированная. Технические условия. М.: Стандартинформ; 2018. <https://cdn.termexlab.ru/files/4385340a/f801/428e/9766/de94c9e1741c.pdf>. Дата обращения 01.07.2019. [GOST R 58144-2018. National Standard of the Russian Federation. Distilled water. Specifications. Moscow: Standartinform; 2018. URL: <https://cdn.termexlab.ru/files/4385340a/f801/428e/9766/de94c9e1741c.pdf>. Accessed July 01, 2019 (in Russ.).]

ИК-спектры образцов в жидкой и твердой формах регистрировались на ИК-Фурье спектрометре Cary 630 FTIR (*Agilent Technologies*, США) на алмазной приставке однократного нарушенного полного внутреннего отражения в диапазоне $4000\text{--}350\text{ см}^{-1}$ при спектральном разрешении $<2\text{ см}^{-1}$. Обработку ИК-спектров проводили на программном обеспечении Agilent MicroLab (*Agilent Technologies*, США).

DLS спектры регистрировались на приборе Photocor Compact-Z (*Фотокор*, Россия). Мощность термостабильного полупроводникового лазера 638 нм составляла 25 мВт. Измерение размеров частиц проводилось под углами 90° и 160° при постоянной температуре 25°C . Измерения в концентрированных и непрозрачных системах выполняли методом обратного рассеяния под углом 160° . Анализ сигналов осуществлялся встроенным коррелятором Photocor FC для авто- и кросскорреляционных измерений. Обработку DLS-спектров проводили на программном комплексе «DynaLS» фирмы *Фотокор*.

Потенциометрическое определение pH проводили на иономере «Эксперт-001» (*Эконикс-Эксперт*, Россия) в диапазоне измерений pH 0–14 на комбинированном стеклянном электроде ИТ ЭСК 10601 7. Предел допускаемой основной абсолютной погрешности измерений составляет $\Delta\text{pH } 0.03$.

Приготовление реакционных смесей

Реакционные смеси в объеме 50 мл готовились непосредственным смешением гликолей или ЭК (94–95 мас. %) с постоянным количеством

ТЭОС (5 мас. %) при интенсивном перемешивании при комнатной температуре (25°C). В качестве кислотного катализатора добавляли раствор HCl. Значение pH реакционной смеси сохранялось постоянным (pH 2.1–2.5). Суммарное содержание воды в реакционной смеси определялось количеством воды в исходных гликолях и введенным количеством воды с раствором HCl и не превышало 1–2 мас. %.

Растворы были прозрачными и по вязкости близки к вязкости диолов.

Для реакционных смесей на основе ЭК в системе ЭК–ТЭОС наблюдалась опалесценция раствора с беловатым оттенком.

Полученные реакционные смеси анализировались методами ИК-спектроскопии и DLS в интервале времени до 48 дней.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ИК-спектре диола ПГ (рис. 1) ассоциация спирта проявляется в уширении полос валентных колебаний связи O–H $\nu(\text{OH}) = 3320\text{ см}^{-1}$, а также связи C–H в группах CH_2 , $\text{CH}_2\text{--O}$ в области $\nu = 2867\text{--}2969\text{ см}^{-1}$ и деформационных колебаний этих групп в области $\delta = 1457\text{--}1260\text{ см}^{-1}$, что согласуется с данными по образованию сетки водородных связей в диолах [41]. Валентные колебания связи C–O проявляются в области $1125\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ в форме двух наборов — уширенной полосы при 1036 см^{-1} для ассоциированной формы диолов и двух узких полос при 1135 и 1075 см^{-1} . Аналогичные результаты наблюдаются и для БГ, но с небольшим отличием.

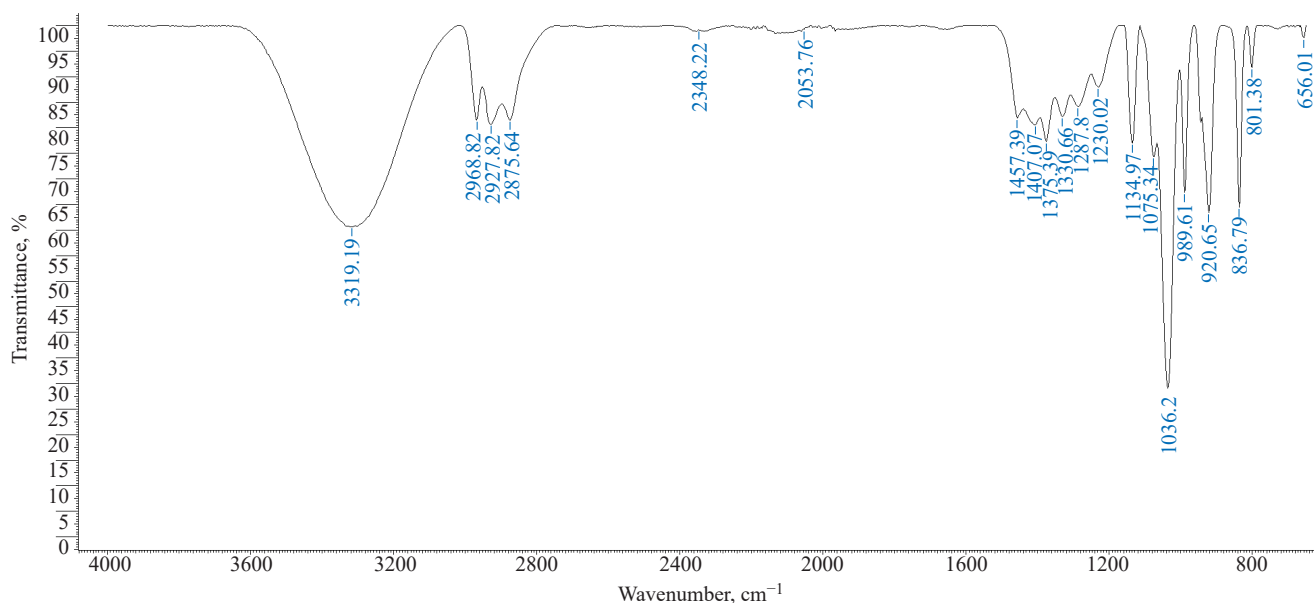


Рис. 1. ИК-спектр ПГ

Fig. 1. Infrared spectrum of propylene glycol (PG)

В диолах всегда присутствует остаточное количество воды с полосой валентных колебаний связи O–H $\nu(\text{OH}) = 3430 \text{ см}^{-1}$, перекрывающейся с полосой $\nu(\text{OH})$ диолов и деформационными колебаниями воды при 1645 см^{-1} .

В ИК-спектре ЭК за счет увеличения содержания групп $\text{CH}_2\text{--O}$, по сравнению с ПГ, существенно уменьшается интенсивность и ширина полосы колебаний гидроксильных групп OH^- при 3320 см^{-1} и увеличивается интенсивность полос валентных колебаний связи C–H при $\nu = 2867 \text{ см}^{-1}$, что подтверждает уменьшение степени ассоциации ЭК по сравнению с диолами. Следует также отметить, что вместо двух узких полос при 1135 и 1075 см^{-1} наблюдается одна объединенная полоса при 1105 см^{-1} .

Наличие разных форм ассоциатов диолов и кремнийсодержащих продуктов подтверждается нами DLS-спектрами.

В DLS-спектре ПГ (рис. 2а) наблюдаются два сигнала быстрой (K1) и медленной (M1) моды со средним гидродинамическим радиусом M1 $r_g = 11 \text{ мкм}$, при соотношении K1 : M1 = 1 : 3.

Таким образом, можно предположить, что две формы валентных колебаний CO относятся к быстрой (K1, $\nu = 1135 \text{ см}^{-1}$) и медленной (M1, $\nu = 1075 \text{ см}^{-1}$) модам движения.

Влияние на вид спектра оказывает замена ПГ на ЭК. Уменьшение степени ассоциации для ЭК (рис. 2б) приводит к увеличению вклада быстрой моды K1 и уменьшению вклада медленных мод M. При этом медленная мода разбивается на два компонента: M1 ($\nu = 1105 \text{ см}^{-1}$) и M2 ($\nu = 1062 \text{ см}^{-1}$) с коэффициентами диффузии $D_{M1} = 5.3 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ и $D_{M2} = 8.1 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$.

Процесс гидролиза и конденсации ТЭОС в настоящей работе контролировался по изменению вязкости, спектрам ИК и изменению фазового состава, оцененного по спектрам DLS реакционной системы.

Система ПГ + ТЭОС

Структура ТЭОС и диолов во многом схожа благодаря наличию связи C–O, что подтверждается проявлением полос валентных колебаний связи C–H в группе CH_2 и CH_3 алкоксигрупп и деформационных колебаний групп $\text{--CH}_2\text{--O}$ в тех же областях, что и для диолов (рис. 1). Отсутствие ассоциации молекул ТЭОС приводит к заметно более узким полосам колебаний по сравнению с ПГ. Отличительной характеристикой проявления алкоксигрупп в ТЭОС являются полосы валентных и деформационных колебаний связи Si–O со значениями 1072 , 958 и 785 см^{-1} сравнимой интенсивности. При этом, как и в случае диолов, наблюдается наличие двух наборов производных алкоксидов кремния в форме уширенной полосы при 1072 см^{-1} и двух узких полос при 1167 и 1100 см^{-1} . Как видно из рис. 3, ИК-спектр в начале опыта представляет собой результат сложения спектров гликоля и ТЭОС. Таким образом, различие в алкоксильных группах диолов и ТЭОС наблюдается в сдвиге волновых чисел полос колебаний $1135 \rightarrow 1167 \text{ см}^{-1}$, $1075 \rightarrow 1100 \text{ см}^{-1}$ и $1038 \rightarrow 1072 \text{ см}^{-1}$.

В DLS-спектре ТЭОС (рис. 4) наблюдается небольшое количество окисекремниевых частиц с $r_g = 93 \text{ нм}$, растворенных в ТЭОС, и уширенный сигнал медленной моды M, который можно объяснить примесью частично гидролизованного за счет влаги воздуха продукта с $D_M = 5.8 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$.

Добавление от 3 до 5 мас. % ТЭОС в диолы при pH 2.5 приводит к заметному изменению ИК- и DLS-спектров. В первую очередь практически сразу после смешивания наблюдается сужение полос валентных колебаний связи C–H в группах CH_3 , $\text{CH}_2\text{--O}$ в области $\nu = 2867\text{--}2969 \text{ см}^{-1}$ и полосы деформационных колебаний этих групп в области $\delta = 1457\text{--}1260 \text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре для ПГ (рис. 3), что указывает на уменьшение степени ассоциации исходного диола.

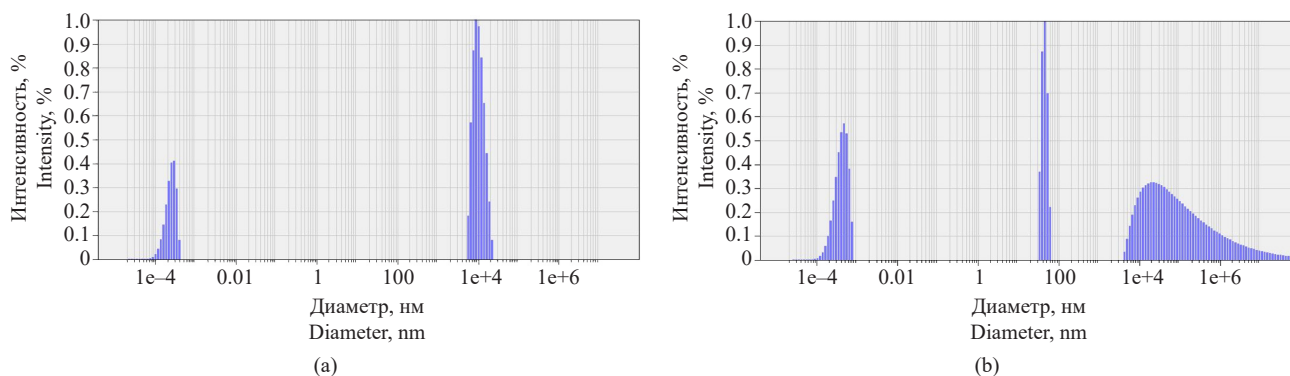


Рис. 2. DLS-спектры (а) ПГ, (б) ЭК

Fig. 2. DLS spectra of (a) PG, (b) ethylcarbitol (EC)

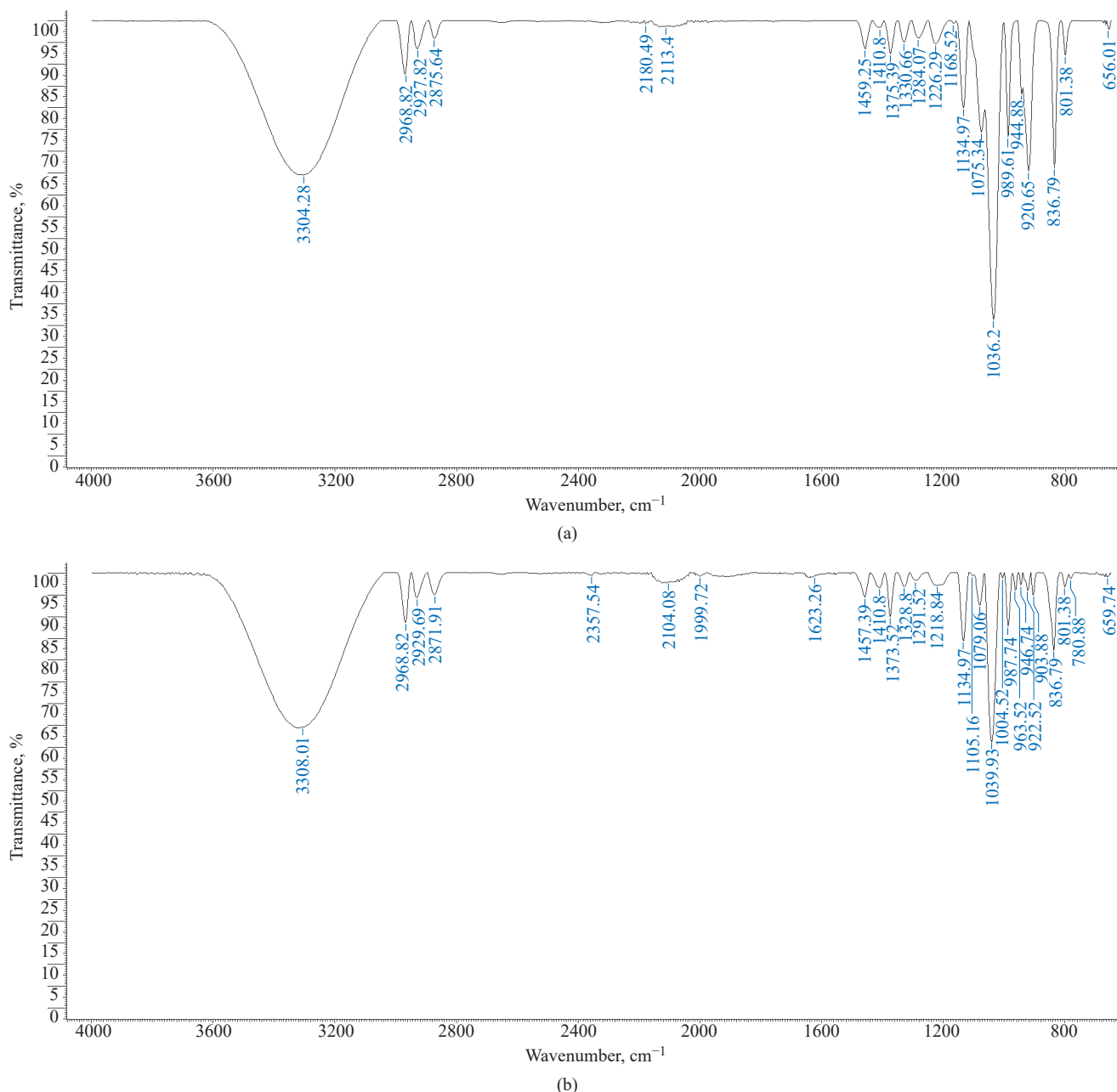


Рис. 3. ИК-спектры смеси ПГ + ТЭОС: (а) сразу после смешивания, (б) через 48 дней

Fig. 3. IR spectra of PG + tetraethoxysilane (TEOS) mixture: (a) immediately after mixing, (b) after 48 days

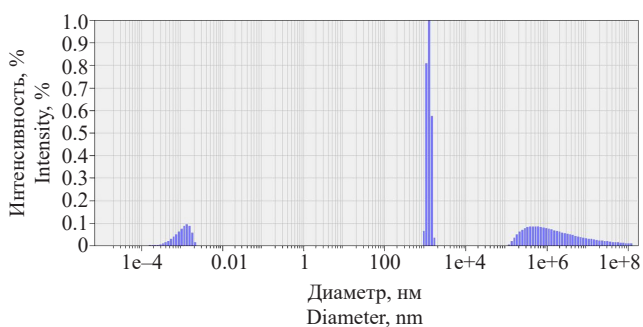


Рис. 4. DLS-спектр ТЭОС

Fig. 4. DLS spectrum of TEOS

При выдерживании в течение 48 дней реакционная смесь остается близка к гомогенной, и в ИК-спектре наблюдается заметное снижение интенсивности полос колебаний ТЭОС при 958 и 785 cm^{-1} , указывающее на гидролиз алкоксисилана.

Для БГ замена атома Н на метильный радикал в группе CH_2OH ПГ повышает гидрофобность диола и уменьшает его самоассоциацию, что проявляется в сужении ширины полосы валентных колебаний связи $\text{O}-\text{H}$ $\nu(\text{OH}) = 3320 \text{ cm}^{-1}$. При этом сохраняется уширение полосы валентных колебаний связи $\text{C}-\text{H}$ в группах CH_3 , CH_2-O в области $\nu = 2867-2969 \text{ cm}^{-1}$.

Сохранение полос валентных колебаний для ТЭОС подтверждает понижение скорости гидролиза по сравнению с ПГ.

ЭК + ТЭОС

Другая картина наблюдается для менее ассоциированного ЭК. Добавление ТЭОС в ЭК при pH 2.5 практически не меняет вид ИК-спектра (рис. 5). Только при выдерживании реакционной смеси ЭК + ТЭОС в течение 48 дней наблюдается сужение полос валентных колебаний связи С–Н в группах CH_3 , CH_2 –O в области $\nu = 2867$ – 2969 cm^{-1} и полосы

деформационных колебаний этих групп в области $\delta = 1457$ – 1260 cm^{-1} , при этом сохраняется почти неизменной интенсивность полос, характерных для ТЭОС, что указывает на уменьшение скорости гидролиза и конденсации для эфира ЭК по сравнению с предельными диолами.

Для всех изученных диолов реакционная смесь в целом остается гомогенной, однако наблюдается начало ее фазового разделения. Полоса деформационных колебаний Н–О–Н при 1645 cm^{-1} разделяется на две полосы 1623 и 1649 cm^{-1} . По мнению авторов [34], в этой же области могут проявляться полосы колебаний Si–OH групп, что

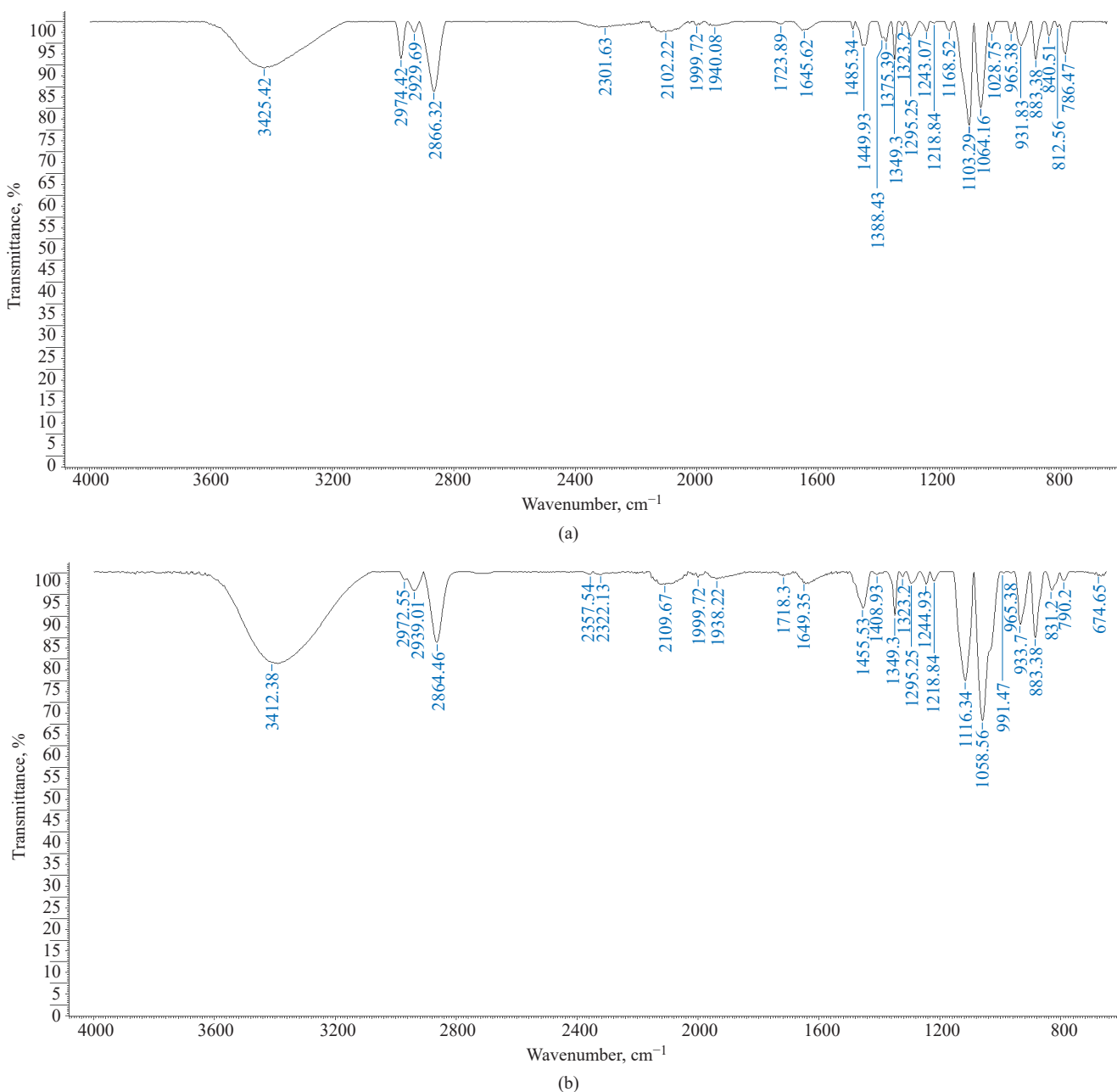
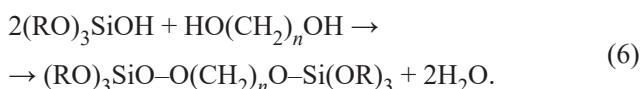


Рис. 5. ИК-спектр смеси ЭК + ТЭОС: (а) сразу после смешивания, (б) через 48 дней

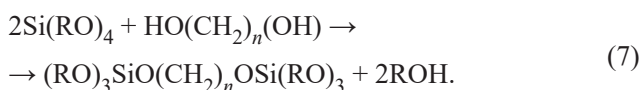
Fig. 5. IR spectra of EC + TEOS mixture: (a) immediately after mixing, (b) after 48 days

не противоречит более медленному процессу гидролиза ТЭОС в ЭК.

Как было показано в работах [1, 6], даже в избытке воды в кислой среде лимитирующей стадией гидролиза является образование первичного силанола $(\text{RO})_3\text{SiOH}$. Учитывая крайне малое содержание воды в системе, полученные результаты можно объяснить не только реакцией конденсации с образованием силоксановой связи (уравнение 2 и 3), но и заметным вкладом реакции этерификации полученных силанольных производных диолов, что приводит к встраиванию в сетку водородных связей диолов алкоксисиланольных групп:



Не исключена возможность переэтерификации исходного ТЭОС в среде 95–97% диолов, что также должно приводить к встраиванию в сетку водородных связей диолов алкоксисиланолов:



Таким образом, реакции по уравнениям (6) и (7) протекают для диолов и маловероятны для одноатомных спиртов. Результат силилирования диолов должен приводить к уменьшению их ассоциации (рис. 6), образуя меньшие по размеру домены, что мы наблюдаем в DLS-спектрах.

Сразу же после смешивания предельного диола ПГ с 5 мас. % ТЭОС (рис. 6а) быстрая мода К1 движения не наблюдалась, в то время как сигнал медленной моды разделился на два М1 и М2 с коэффициентами диффузии $D_{\text{M1}} = 2.2 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ и $D_{\text{M2}} = 4.4 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$.

Спустя 48 дней в DLS-спектре системы (рис. 6б) наблюдались сигналы быстрой моды К1 (19%)

и узкий мономодальный сигнал медленной моды М ($r_g = 1.17 \text{ мкм}$; $D_{\text{M}} = 2.3 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$). Существенное уменьшение размеров ассоциатов и коэффициентов диффузии полностью подтверждает вышесказанное утверждение.

Аналогичный результат с узким мономодальным сигналом медленной моды М наблюдается для БГ через 48 дней, что подтверждает встраивание алкоксисиланола в сетку водородных связей. В то же время наблюдаются образующиеся домены большего размера с меньшим значением коэффициента диффузии медленной моды М ($r_g = 7.18 \text{ мкм}$; $D_{\text{M}} = 3.7 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$) по сравнению с М для ПГ ($r_g = 1.17 \text{ мкм}$; $D_{\text{M}} = 2.3 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$), что, тем не менее, не противоречит предыдущему выводу.

Уменьшение числа гидроксильных групп при переходе к ЭК по сравнению с диолом ПГ практически не меняет вид ИК-спектра (рис. 5).

Скорость гидролиза/конденсации системы ЭК–ТЭОС существенно отличается от скорости реакций с участием диолов. При выдерживании смеси ЭК–ТЭОС в течение 48 дней (рис. 7) наблюдается увеличение вязкости реакционной смеси, и в ИК-спектрах (рис. 5) появляются полосы колебаний, характерные для силоксановых связей. Интенсивность сигнала быстрой моды К1 составляет 19.9%. Коэффициенты диффузии двух медленных мод практически не изменились: 9.3% М1, $D_{\text{M1}} = 3.0 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ и 70.3% М2, $D_{\text{M2}} = 4.5 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$. Однако размер ассоциата с участием алкоксисиликсовых ассоциатов медленной моды М1 увеличился почти в 10 раз (до $r_g = 840 \text{ нм}$) по сравнению с ПГ ($r_g = 93 \text{ нм}$) в начальный момент времени контакта. Таким образом, уменьшение ассоциации диолов приводит к двум процессам — менее активному внедрению в сетку водородных связей и росту агломератов силоксановых продуктов конденсации ТЭОС.

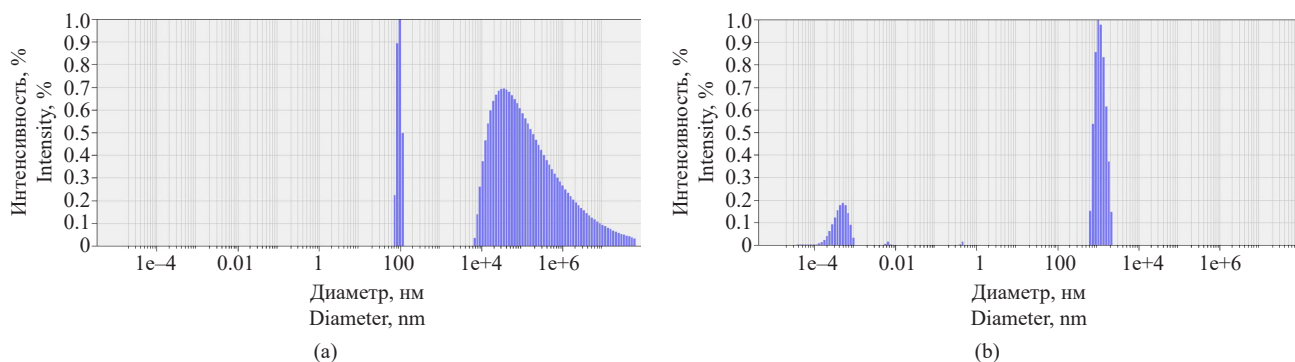


Рис. 6. DLS-спектры смеси ПГ + 5% ТЭОС: (а) сразу после смешивания, (б) через 48 дней

Fig. 6. DLS spectra of a mixture of PG + 5% TEOS: (a) immediately after mixing, (b) after 48 days

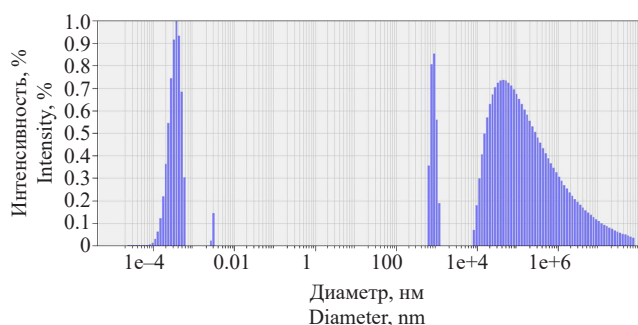


Рис. 7. DLS-спектр через 48 дней после получения смеси ЭК + 5% ТЭОС

Fig. 7. DLS spectrum 48 days after mixing EC + 5% TEOS

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование в качестве реакционной среды диолов для гидролиза ТЭОС при малом содержании H_2O в кислых средах ограничивает глубину гидролиза и конденсации, а также увеличивает возможность протекания реакций этерификации диолов алкоксипроизводными силанолов. Встраивание групп

$(RO)_3SiO$ в сетку водородных связей диолов уменьшает ассоциацию диолов, а также размер доменов до 1–7 мкм. Большой эффект на степень ассоциации оказывает уменьшение числа гидроксильных групп в эфирах диолов. Полученные результаты позволяют управлять процессами гидролиза и дальнейшей конденсации для создания силоксановой сетки при разработке технологии создания гибких прозрачных формоустойчивых гелей.

Вклад авторов

А.М. Бондарева — проведение экспериментов, обсуждение результатов.

И.И. Пашкин — обсуждение результатов.

А.В. Крылов — постановка задачи, обсуждение результатов.

Authors' contributions

A.M. Bondareva — conducting the experiments, discussion of the results.

I.I. Pashkin — discussion of the results.

A.V. Krylov — setting the task, discussing the results.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflict of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Donato K.Z., Matějka L., Mauler R.S., Donato R.K. Recent Applications of Ionic Liquids in the Sol–Gel Process for Polymer–Silica Nanocomposites with Ionic Interfaces. *Colloids Interfaces*. 2018;1(1):5. <http://doi.org/10.3390/colloids1010005>
2. Sanchez C., Belleville P., Popall M., Nicole L. Applications of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials: From laboratory to market. *Chem. Soc. Rev.* 2011;40(2):696–753. <https://doi.org/10.1039/c0cs00136h>
3. Brinker C.J., Scherer G.W. *Sol–Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing*. Elsevier; 1990, 908 p.
4. Matějka L. Epoxy-silica/silsesquioxane Polymer Nanocomposites. In: Merhari L. (Ed.). *Hybrid Nanocomposites for Nanotechnology*. Boston, MA, USA: Springer; 2009. P. 1–84. http://doi.org/10.1007/978-0-387-30428-1_1
5. Pajonk G.M., Elaloui E., Chevalier B., Begag R. Optical transmission properties of silica aerogels prepared from polyethoxysiloxanes. *J. Non-Crystalline Solids*. 1997;210(2-3): 224–231. [http://doi.org/10.1016/S0022-3093\(96\)00600-X](http://doi.org/10.1016/S0022-3093(96)00600-X)
6. Danks A.E., Hall S.R., Schnepf Z. The evolution of “sol–gel” chemistry as a technique for materials synthesis. *Mater. Horiz.* 2016;3(2):91–112. <https://doi.org/10.1039/c5mh00260e>
7. Pagliaro M., Ciriminna R., Palmisano G. Silica-based hybrid coatings. *J. Mater. Chem.* 2009;19(20):3116–3120. <https://doi.org/10.1039/B819615J>
8. Nassif N., Livage J. From diatoms to silica-based biohybrids. *Chem. Soc. Rev.* 2011;40(2):849–859. <https://doi.org/10.1039/c0cs00122h>
9. Vallet-Regi M., Colilla M., Gonzalez B. Medical applications of organic-inorganic hybrid materials within the field of silica-based bioceramics. *Chem. Soc. Rev.* 2011;40:596–607. <https://doi.org/10.1039/c0cs00025f>
10. Li J., Mooney D.J., Buffle J., DeRouchey J.E., Langer R. Designing Hydrogels for Controlled Drug Delivery. *Nat. Rev. Mater.* 2016;1(12):16071. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.71>
11. Slaughter B.V., Khurshid S.S., Fisher O.Z., Khademhosseini A., Peppas N.A. Hydrogels in Regenerative Medicine. *Adv. Mater.* 2009;21(32-33):3307–3329. <https://doi.org/10.1002/adma.200802106>
12. Hayashi K., Okamoto F., Hoshi S., et al. Fast-Forming Hydrogel with Ultralow Polymeric Content as an Artificial Vitreous Body. *Nat. Biomed. Eng.* 2017;1(3):0044. <https://doi.org/10.1038/s41551-017-0044>
13. Peppas N.A., Hilt J.Z., Khademhosseini A., Langer R. Hydrogels in Biology and Medicine: From Molecular Principles to Bionanotechnology. *Adv. Mater.* 2006;18(11):1345–1360. <https://doi.org/10.1002/adma.200501612>
14. Letailleur A.A., Ribot E., Boissiere C., Teisseire J., Barthel E., Desmazières B., Chemin N., Sanchez C. Sol–gel derived hybrid thin films: The chemistry behind processing. *Chem. Mater.* 2011;23:5082–5089. <http://doi.org/10.1021/cm202755g>
15. Sanchez C., Shea K.J., Kitagawa S. Recent progress in hybrid materials science. *Chem. Soc. Rev.* 2011;40(2):471–472. <https://doi.org/10.1039/c1cs90001c>
16. Avnir D., Levy D., Reisfeld R. The nature of the silica cage as reflected by spectral changes and enhanced photostability of trapped Rhodamine 6G. *J. Phys. Chem.* 1984;88(24): 5956–5959. <https://doi.org/10.1021/j150668a042>
17. Owens G.J., Singh R.K., Foroutan E., Alqaysi M., Han C.M., Mahapatra C., Kim H.W., Knowles J.C. Sol–gel based materials for biomedical applications. *Prog. Mater. Sci.* 2016;77:1–79. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.12.001>

18. Lu A.H., Schüth F. Nanocasting: A versatile strategy for creating nanostructured porous materials. *Adv. Mater.* 2006;18(14): 1793–1805. <https://doi.org/10.1002/adma.200600148>
19. Jiang P., Bertone J.F., Colvin V.L. A Lost-Wax Approach to Monodisperse Colloids and Their Crystals. *Science*. 2001; 291(5503):453–457. <https://doi.org/10.1126/science.291.5503.453>
20. Díaz-García M.E., Laíñ R.B. Molecular Imprinting in Sol–Gel Materials: Recent Developments and Applications. *Microchim. Acta*. 2005;149(1-2):19–36. <https://doi.org/10.1007/s00604-004-0274-7>
21. Chen L., Wang X., Lu W., Wu X., Li J. Molecular imprinting: Perspectives and applications. *Chem. Soc. Rev.* 2016;45(8):2137–2211. <https://doi.org/10.1039/c6cs00061d>
22. Guan Z.S., Lu C.H., Zhang Y., Xu Z.Z. Morphology-controlled Synthesis of SiO₂ Hierarchical Structures Using Pollen Grains as Templates. *Chinese J. Chem.* 2008;26(3):467–470. <https://doi.org/10.1002/cjoc.200890088>
23. Rahman I.A., Padavettan V. Synthesis of Silica nanoparticles by sol–gel: Size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites: A review. *J. Nanomater.* 2012;132424. <https://doi.org/10.1155/2012/132424>
24. Jindal A., Vasudevan S. The Conformation of Ethylene Glycol in the Liquid State: Intra- Versus Intermolecular Interactions. *J. Phys. Chem. B*. 2017;121(22):5595–5600. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b02853>
25. Klingshirn M.A., Spear S.K., Subramanian R., Holbrey J.D., Huddleston J.G., Rogers R.D. Gelation of Ionic Liquids Using a Cross-Linked Poly(Ethylene Glycol) Gel Matrix. *Chem. Mater.* 2004;16(16):3091–3097. <https://doi.org/10.1021/cm0351792>
26. Andrade-Espinosa G., Escobar-Barrios V., Rangel-Mendez R. Synthesis and characterization of silica xerogels obtained via fast sol–gel process. *Colloid Polym. Sci.* 2010;288(18): 1697–1704. <https://doi.org/10.1007/s00396-010-2311-x>
27. Perullini M., Jobbagy M., Bilmes S.A., Torriani I.L., Candal R. Effect of synthesis conditions on the microstructure of TEOS derived silica hydrogels synthesized by the alcohol-free sol–gel route. *J. Sol–Gel Sci. Technol.* 2011;59(1):174–180. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2478-8>
28. Zhang H.N., Zhao Y., Akins D.L. Synthesis and new structure shaping mechanism of silica particles formed at high pH. *J. Solid State Chem.* 2012;194:277–281. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.05.031>
29. Zhao B.B., Tian C.H., Zhang Y., Tang T., Wang F.Y. Size control of monodisperse nonporous silica particles by seed particle growth. *Particuology*. 2011;9(3):314–317. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2010.07.028>
30. Bogush G.H., Zukoski C.F. Studies of the Kinetics of the Precipitation of Uniform Silica Particles through the Hydrolysis and Condensation of Silicon Alkoxides. *J. Colloids Interface Sci.* 1991;142(1):1–18. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(91\)90029-8](https://doi.org/10.1016/0021-9797(91)90029-8)
31. Harris M.T., Byers C.H., Brunson R.R. The base-catalyzed hydrolysis and condensation reactions of dilute and concentrated TEOS solutions. *J. Non-Cryst. Solids*. 1990;121(1-3):397–403. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(90\)90165-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(90)90165-1)
32. Lee K., Look J.L., Harris M.T., McCormick A.V. Assessing Extreme Models of the Stöber Synthesis Using Transients under a Range of Initial Composition. *J. Colloid Interface Sci.* 1997;194(1):78–88. <https://doi.org/10.1006/jcis.1997.5089>
33. Brinker C.J., Keefer K.D., Schaefer D.W., Assink R.A., Kay E.D., Ashley C.S. Sol–gel transition in simple silicates II. *J. Non-Cryst. Solids*. 1984;63(1-2):45–59. [http://doi.org/10.1016/0022-3093\(84\)90385-5](http://doi.org/10.1016/0022-3093(84)90385-5)
34. Prabakar P., Assink R.A., Irwin A.D. Spinnability of Silica Sols: the Role of Alkoxy Group Exchange. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1994;346:433–437. <https://doi.org/10.1557/PROC-346-433>
35. Schmidt H., Rinn G., Nass R., Sporn D. Film Formation by Inorganic–Organic Sol–Gel Synthesis. In: *Better Ceramics through Chemistry III*. 1988;121:743–752. *MRS Online Proceedings Library*. <https://doi.org/10.1557/PROC-121-743>
36. Green D.L., Jayasundara S., Lam Y.-F., Harris M.T. Chemical reaction kinetics leading to the first Stober silica nanoparticles – NMR and SAXS investigation. *J. Non-Cryst. Solids*. 2003;315(1-2): 166–179. [http://doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)01577-6](http://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01577-6)
37. Malay O., Yilgor I., Yusuf Z., Menciloglu Yu.Z. Effects of solvent on TEOS hydrolysis kinetics and silica particle size under basic conditions. *J. Sol–Gel. Sci Technol.* 2013;67(2): 351–361. <https://doi.org/10.1007/s10971-013-3088-4>
38. Bari A.H., Jundale R.B., Kulkarnia A.A. Understanding the role of solvent properties on reaction kinetics for synthesis of silica nanoparticles. *Chem. Eng. J.* 2020;398(9):125427. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125427>
39. Bernards T.N.M., Janssen M.J.C.H., van Bommel M.J. Influence of butanol on the hydrolysis–condensation behaviour of TEOS. *J. Non-Cryst. Solids*. 1994;168(3):201–212. [http://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90331-X](http://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90331-X)
40. Lim J.H., Ha S.W., Lee J.K. Precise Size-control of Silica Nanoparticles via Alkoxy Exchange Equilibrium of Tetraethyl Orthosilicate (TEOS) in the Mixed Alcohol Solution. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2012;33(3):1067–1070. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2012.33.3.1067>
41. Дымент О.Н., Казанский К.С., Мирошников А.М. *Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена*. М.: Химия; 1976, 373 с.
[Dyment O.N., Kazanskii K.S., Miroshnikov A.M. *Glikoli i drugie proizvodnye okisei ehilena i propilena (Glycols and Other Derivatives of Ethylene and Propylene Oxides)*. Moscow: Khimiya; 1976, 373 p. (in Russ.).]

Об авторах

Бондарева Алевтина Михайловна, аспирант, кафедра физической химии им. Я.К. Сыркина, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: bondaalevtina@yandex.ru. <https://orcid.org/0009-0006-0243-9289>

Пашкин Игорь Иванович, к.х.н., главный специалист, кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: pashkin@mirea.ru. SPIN-код РИНЦ 7626-7693, <https://orcid.org/0000-0002-5315-6370>

Крылов Александр Владимирович, к.х.н., доцент, кафедра физической химии им. Я.К. Сыркина, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: allylnmr@yandex.ru. Scopus Author ID 57484351900, SPIN-код РИНЦ 5633-1360, <https://orcid.org/0000-0002-2389-9026>

About the Authors

Alevtina M. Bondareva, Postgraduate Student, Ya.K. Syrkin Department of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia). E-mail: bondaalevtina@yandex.ru. <https://orcid.org/0009-0006-0243-9289>

Igor I. Pashkin, Cand. Sci. (Chem.), Chief Specialist, S.S. Medvedev Department of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia). E-mail: pashkin@mirea.ru. RSCI SPIN-code 7626-7693, <https://orcid.org/0000-0002-5315-6370>

Alexander V. Krylov, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Ya.K. Syrkin Department of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia). E-mail: allylnmr@yandex.ru. Scopus Author ID 57484351900, RSCI SPIN-code 5633-1360, <https://orcid.org/0000-0002-2389-9026>

УДК 66.022.1

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2026-21-1-30-50>

EDN VYPTFU



ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ

Особенности нефтяных дисперсных систем и изменение их свойств при низкоэнергетических волновых воздействиях

Н.А. Пивоварова✉

Астраханский государственный технический университет, Астрахань, 414056 Россия

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

Аннотация

Цели. Проанализировать особенности свойств, дисперсного строения, межмолекулярных взаимодействий в нефтяных дисперсных системах (НДС) разнообразного компонентного состава, а также рассмотреть возможности управления фазовыми переходами в нефтяной системе для достижения наиболее благоприятных дисперсных свойств при проведении технологических процессов переработки углеводородного сырья, облагораживания нефтепродуктов или утилизации нефтяных отходов. В качестве инструмента регулирования фазовыми переходами используют низкоэнергетические волновые воздействия (низкочастотный ультразвук, постоянное магнитное поле с невысокой индукцией).

Результаты. Рассмотрены и аргументированы литературными данными и результатами собственных исследований такие особенности НДС, как мультидисперсность; многообразие углеводородных компонентов и гетероатомных соединений, входящих в них; природа межмолекулярных взаимодействий (отсутствие зарядовых взаимодействий, зарядово-поляризационные и обменные спин-спиновые взаимодействия); спиновая активность или парамагнетизм нефти, нефтепродуктов и различных их компонентов; гемолитическая диссоциация высокомолекулярных и гетероатомных органических соединений, приводящая к росту парамагнетизма; присутствие микроэлементов, входящих в состав металлоорганических соединений и в виде солей, растворенных в эмульгированной воде. Приведено уравнение межмолекулярных взаимодействий в НДС, решающую роль в которых играют обменные взаимодействия, обусловленные присутствием спиновых и спинполяризованных молекул. Представлены двухкомпонентные модели оболочек сложных структурных единиц НДС, их строение и взаимодействие с дисперсионной средой. Показаны способы управления фазовыми переходами и дисперсностью НДС; особое внимание уделено волновым низкоэнергетическим технологиям (с использованием ультразвуковых волн с частотой 20–100 кГц с интенсивностью до 0.4 Вт/см² и постоянного магнитного поля с индукцией меньше 0.4 Тл). Даны примеры интенсификации таких технологических процессов, как разделение водонефтяных эмульсий, очистка от механических примесей, атмосферная и вакуумная перегонка, селективная очистка масляных фракций, дегазация мазута от сероводорода, висбрекинг и др. Показаны положительные результаты применения низкоэнергетических технологий для снижения вязкости и температуры застывания нефти и нефтепродуктов в оборудовании нефтепереработки. Предложен механизм влияния постоянного магнитного поля на поток нефтепродукта или углеводородного сырья.

Выводы. Изучение и учет особенностей НДС позволяет реализовать квалифицированный коллоидно-химический подход к процессам добычи, транспортировки, переработки углеводородного сырья с позиций теории НДС, основанный на анализе дисперсной структуры и фазовых переходов в НДС. Применение низкоэнергетических технологий в нефтяной отрасли — эффективный инструмент для ресурсосбережения в различных процессах и оптимизации их параметров без существенных материальных затрат.

Ключевые слова

нефтяные дисперсные системы, парамагнетизм асфальтенов, сложная структурная единица, дисперсность нефтяных систем, низкоэнергетические волновые воздействия, магнитное поле, ультразвук

Поступила: 13.08.2025

Доработана: 22.09.2025

Принята в печать: 14.01.2026

Для цитирования

Пивоварова Н.А. Особенности нефтяных дисперсных систем и изменение их свойств при низкоэнергетических волновых воздействиях. *Тонкие химические технологии*. 2026;21(1):30–50. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2026-21-1-30-50>

REVIEW ARTICLE

Features of oil disperse systems and changes in their properties under low-energy wave action

Nadezhda A. Pivovarova✉

Astrakhan State Technical University, Astrakhan, 414056 Russia

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

Abstract

Objectives. To analyze the properties, dispersion structure, and intermolecular interactions in oil disperse systems (ODSs) of various component compositions, and to consider the possibilities of controlling phase transitions in an ODS to achieve the most favorable dispersion properties for carrying out technological processes of refining hydrocarbons, upgrading petroleum products, or recycling oil waste. Phase transitions are proposed to be controlled by low-energy wave action (low-frequency ultrasound, constant magnetic field with low induction).

Results. The following features of oil disperse systems are considered and substantiated with literature data and the results of our own research: multiplicity of phases; diversity of hydrocarbon components and heteroatomic compounds contained in them; the nature of intermolecular interactions (the absence of charge interactions and the presence of charge–polarization and exchange spin-spin interactions); spin activity or paramagnetism of oil, petroleum products, and their various components; homolytic dissociation of high-molecular-weight and heteroatomic organic compounds, resulting in an increase in paramagnetism; as well as the presence of trace elements contained in organometallic compounds and in salts dissolved in emulsified water. An equation is presented for intermolecular interactions in ODSs, in which a decisive role is played by the exchange interactions caused by the presence of spin and spin-polarized molecules. Two-component models are described for the shells of complex structural units of the oil disperse system, their structure, and their interaction with the dispersion medium. Methods for controlling phase transitions and dispersity of ODSs are shown. Special attention is paid to low-energy wave technologies (ultrasonic waves with a frequency of 20–100 kHz with an intensity of up to 0.4 W/cm² and a constant magnetic field with an induction of less than 0.4 T). Examples are given for the intensification of such technological processes as separation of water–oil emulsions, removal of mechanical impurities, atmospheric and vacuum distillation, selective purification of oil fractions, degassing of heavy fuel oil to remove hydrogen sulfide, visbreaking, and others. Positive results are demonstrated for the application of low-energy technologies for reduction of the viscosity and pour point of oil and petroleum products in oil refining equipment. The study proposes a mechanism of the influence of a constant magnetic field on the flow of petroleum product or hydrocarbon raw material.

Conclusions. The study of the features of ODSs is key to the qualified colloid-chemical approach to processes of production, transportation, and processing of hydrocarbon raw materials. They are seen from the standpoint of ODS theory on the basis of the consideration of the dispersion structure and phase transitions in ODSs. Low-energy technologies in the petroleum industry are an effective tool for resource saving in various processes and optimization of their parameters without significant material costs.

Keywords

oil disperse systems, asphaltene paramagnetism, complex structural unit, dispersity of oil systems, low-energy wave action, magnetic field, ultrasound

Submitted: 13.08.2025

Revised: 22.09.2025

Accepted: 14.01.2026

For citation

Pivovarova N.A. Features of oil disperse systems and changes in their properties under low-energy wave action. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2026;21(1):30–50. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2026-21-1-30-50>

ВВЕДЕНИЕ

Углеводородное сырье — ценнейший ресурс для получения топлив, смазочных материалов, строительных и дорожных материалов, электроизоляционных сред, растворителей. Это также источник для производства разнообразных нефтехимических продуктов. Сложно переоценить нефтепродукты как источник энергии для самых разнообразных отраслей промышленности, бытовых нужд, транспорта. За последние 150 лет создана колоссальная инфраструктура, ориентированная на потребление нефти как источника топлива. Количество транспортных средств на Земле, работающих только на двигателях внутреннего сгорания, достигает 1.5–2 млрд. [1].

Для глубокой переработки углеводородного сырья используют различные физические и физико-химические процессы, катализаторы, высокие температуры и давления, сложное технологическое оборудование и т.п. Однако углубление переработки нефти остается все еще очень актуальной задачей, принимая во внимание, что углеводородное сырье — исчерпаемый ресурс. Осложняет задачу сложившаяся тенденция ухудшения качества углеводородного сырья: увеличение содержания сернистых и металлоорганических соединений, механических примесей, смолисто-асфальтеновых веществ, рост плотности и вязкости, снижение потенциала светлых фракций.

Энергетическая стратегия России до 2050 г.¹ определяет необходимость роста глубины переработки нефти до 90% в 2030 г. и полное обеспечение потребностей внутреннего рынка нефтепродуктами с производством моторных топлив высших экологических классов. Это требует внедрения новых технологических решений к переработке углеводородного сырья.

Академик П.А. Ребиндер, основоположник школы физико-химической механики дисперсных систем, подчеркивал: «Оптимизация параметров технологических процессов должна быть основана на выгоднейшем содержании физико-химических, термических и механических факторов — изменений химического состава, включая добавки активных веществ, температуры и воздействия внешних сил; оптимальные процессы должны быть всегда комплексными. Задача новой области знаний, объединяющей ряд проблем реологии, коллоидной химии, молекулярной физики, механики материалов и технологии

их производств, состоит, прежде всего, в установлении механизма и закономерностей процесса образования, деформации и разрушения структур с целью управления этими процессами» [2].

Квалифицированный коллоидно-химический подход к процессам добычи, транспортировки, переработки углеводородного сырья с позиций теории нефтяных дисперсных систем (НДС), основанный на рассмотрении дисперсной структуры и фазовых переходов в НДС, открывает большие возможности для повышения эффективности и ресурсосбережения различных процессов, оптимизации их параметров без существенных материальных затрат. Ученые научной школы профессора З.И. Сюняева «Физико-химические основы и технологии нефтяных дисперсных систем» продолжают изучать нелинейное поведение смесей углеводородного сырья и нефтепродуктов, сопровождаемое синергетическими и антагонистическими эффектами, неаддитивные эффекты в процессах переработки углеводородного сырья [3–7].

В основе теоретических представлений и прикладных изысканий этой школы лежит постулат о взаимосвязи химического и структурно-группового состава НДС с ее дисперсностью и физико-химическими свойствами. В качестве дисперсной фазы рассматривается надмолекулярная структура — сложная структурная единица (ССЕ) с характерным составом, строением, свойствами и внутренними взаимодействиями [8].

Обнаружение парамагнитной активности молекул, содержащих неспаренные электроны, раскрывает природу межмолекулярных взаимодействий в ССЕ и обуславливает многие особенности поведения, строения и свойств ССЕ и НДС [9].

В обзоре Р.З. Сафиевой представлен системный анализ представлений о НДС. Показаны различные подходы к накоплению и анализу знаний об НДС (аналитический, коллоидно-химический, модельный, хемоинформационный), каждый из которых позволяет получить цифровые данные для развития информационного подхода — петроинформатики. Представления о структуре и свойствах НДС основаны на современных концепциях фазовых переходов с участием асфальтенов и понимании процессов, происходящих в них при изменении условий их существования. Эти представления дают ключ для управления фазовыми переходами при переработке

¹ Распоряжение Правительства Российской Федерации от 12 апреля 2025 г. № 908-р. «Энергетическая стратегия Российской Федерации на период до 2050 года». <http://static.government.ru/media/files/LWYfSENa10uBrrBoyLQqAAOj5eJY1A60.pdf>. Дата обращения 22.11.2025 г. [Order of the Government of the Russian Federation of April 12, 2025, No. 908-r. "Energy Strategy of the Russian Federation for the Period up to 2050." <http://static.government.ru/media/files/LWYfSENa10uBrrBoyLQqAAOj5eJY1A60.pdf>. Accessed November 22, 2025 (in Russ.).]

углеводородного сырья или повышения качества нефтепродуктов [10].

Способы воздействия на НДС для регулирования их структуры можно разделить на две группы: внесение новых компонентов в систему (добавки, растворители, присадки и т.п.) и волновые воздействия (механические или электромагнитные) различной степени интенсивности. Механическое воздействие осуществляется посредством акустических волн (в т.ч. ультразвуковых), кавитации, вибро-струи, импульсных ударов, в кавитационных мельницах, за счет упругих низкочастотных колебаний, создаваемых столбом откачиваемой жидкости и др. Электромагнитные воздействия осуществляются постоянным и переменным электромагнитным полями. Переменное магнитное поле характеризуется частотой (от инфракрасного до сверхвысокочастотного и радиационного излучения).

По интенсивности волновые воздействия можно условно разделить на слабые, которые изменяют баланс сил межмолекулярного взаимодействия, дисперсный состав и структуру НДС и практически не затрагивают структуру молекул, и сильные воздействия, которые приводят к изменению не только дисперсного, но и молекулярного состава, т.е. вызывают химические реакции [11].

Среди волновых воздействий представляют интерес слабые или низкоэнергетические волновые воздействия (НВВ), реализуемые на основе ультразвуковых и постоянных магнитных полей, энергия которых, как правило, существенно ниже энергии связей в углеводородах и гетероатомных соединениях НДС.

Целью настоящей работы является анализ особенностей строения, свойств, межмолекулярных взаимодействий в НДС разнообразного состава и возможности их регулирования с помощью низкоэнергетических волновых воздействий. Ниже рассмотрены особенности НДС, их отличие от классических коллоидов.

Мультидисперсность нефтяных дисперсных систем

Одной из особенностей НДС является их мультидисперсность — возможность сосуществования в одной системе двух и более фаз (твердых, жидких и газообразных). Примером таких НДС является

сырая нефть и нестабильный газовый конденсат, содержащие растворенные газы, минерализованную воду, механические примеси горных пород и т.д. Так, содержание газа в пластовой нефти может достигать 300–500 м³/м³ и более; обычное его значение для большинства сортов нефти — 30–100 м³/м³.² Для газового конденсата это значение может превышать 600 м³/м³. Например, нестабильный газоконденсат Астраханского газоконденсатного месторождения содержит 55–75 об. % растворенных газов. Содержание воды в нефти и количество минеральных солей также изменяются в широких пределах: до 90 мас. % и до 10 г/дм³ соответственно [12].

Еще бóльшим разнообразием дисперсных включений отличаются отработанные масла, нефтесодержащие отходы и шламы, в которых концентрация дисперсных примесей, как неорганических, так и органических, изменяется в широких интервалах.

Многообразие углеводородных компонентов и гетероатомных соединений, входящих в НДС

Другая особенность НДС — многообразие углеводородных компонентов и гетероатомных соединений, входящих в них, отличающихся разнообразием свойств, строения, форм и размеров молекул. Так, например, в бензиновой фракции 28–180°C, получаемой на Астраханском газоперерабатывающем заводе хроматографическим методом, обнаружено более 140 различных углеводородов³.

Нефть же содержит более 1000 идентифицированных органических соединений, но значительно бóльшее количество пока остается неизвестным. Методом масс-спектрометрии ионно-циклотронного резонанса с преобразованием Фурье было показано присутствие в нефтях нескольких десятков тысяч соединений. Для обработки полученных данных в виде двумерной диаграммы с поправкой на молекулярную массу Кендрика был использован метод, в основе которого лежало представление о том, что нефтяная система представляет собой непрерывное распределение молекулярных масс исходных компонентов. Таким же сложным строением отличаются тяжелые фракции и остатки нефти, в которых молекулы являются сложными гибридными структурами, содержащими насыщенные и ненасыщенные связи, гетероатомы серы, азота, кислорода и других элементов.

² Газосодержание (газонасыщенность) пластовой нефти/ <https://neftegaz.ru/tech-library/ngk/148222-gazosoderzhanie-gazonasyshchennost-plastovoy-nefti/>. Дата обращения 08.02.2019. [Gas content (gas saturation) of reservoir oil. URL: <https://neftegaz.ru/tech-library/ngk/148222-gazosoderzhanie-gazonasyshchennost-plastovoy-nefti/>. Accessed February 08, 2019 (in Russ.).]

³ Анализ проводился в центральной заводской лаборатории при участии автора. Данные не опубликованы. [The analysis was conducted at the plant's central laboratory with the author's participation. The data have not been published.]

Согласно работам [10, 12, 13] в органических соединениях нефти найдено около 30 металлов.

Межмолекулярные взаимодействия: отсутствие зарядовых взаимодействий, зарядово-поляризационные и обменные спин-спиновые взаимодействия в НДС

Следующая особенность НДС — отсутствие зарядовых взаимодействий молекул в НДС. Традиционная коллоидная химия представляет в качестве силовых центров электрический заряд, как основную причину образования коллоидных частиц. Эти представления о кулоновских взаимодействиях ошибочно переносятся и на углеводородные среды. В НДС отсутствуют зарядовые молекулы, катионы и анионы, что легко прослеживается измерениями по электрофорезу и диэлектрической проницаемости нефтепродуктов [9]. Среди многообразия органических соединений в углеводородном сырье и нефтепродуктах присутствуют молекулы, содержащие функциональные группы кислотного или основного характера, представляющие собой более или менее ярко выраженные диполи. Слабой полярностью обладают органические кислоты, входящие в состав нефти. Согласно результатам потенциометрического титрования, в исследованной высокопарафинистой нефти содержание бензойной и гуминовых кислот составило 0.14 мг КОН/г [14]. Нефтяные кислоты, а также фенолы обнаружены в смолистой нефти Иркутской области [15].

Об участии органических кислот в процессе осадкообразования сообщается в обзоре [10]. Присутствие высокомолекулярных тетрамерных нафтеновых кислот (C_{80}) приводит к образованию нафтеноатных отложений при добыче и транспорте нефти.

Известно также, что асфальтосмолистые вещества обладают полярностью [3, 7, 8, 16, 17]. Так, в работе [17] исследователями показано, что в зависимости от структуры, молекулярной массы, количества ароматических циклов, присутствия гетероатомов дипольный момент асфальтенов может изменяться в широких пределах от, практически, нуля до 3.12 Д.

На полярность, как на одну из причин самоагрегации асфальтенов, указывают авторы [18], отмечая наряду с этим π -взаимодействие между ароматическими кольцами и трансфер электронов. Растворимость асфальтенов в апротонных растворителях с низким потенциалом ионизации связывают с образованием донорно-акцепторных комплексов [19].

Асфальтены нерастворимы в алканах, но хорошо растворяются в легких ароматических углеводородах (бензоле, толуоле), сероуглероде, тетрахлорметане.

Следует отметить, что у всех вышеперечисленных растворителей дипольный момент равен или близок к нулю (только у толуола составляет до 0.37 Д). С другой стороны, асфальтены также растворимы в таких полярных веществах, как пиридин и хлороформ (2.2 и 1.15 Д соответственно), но при этом нерастворимы в полярных этиловом спирте и этиловом эфире (1.74 и 1.18 Д соответственно).

Растворимость смол значительно выше: от индивидуальных низкомолекулярных растворителей (*n*-алканов C_5 – C_7 , C_8 и др.), петролейного эфира, бензола, толуола, у которых отсутствует дипольный момент, до спиртов, эфиров, органических кислот, которые обладают дипольным моментом от 1.15 Д и выше. И, разумеется, смолы растворимы во всех веществах, в которых растворяются асфальтены.

Все это неоднозначное поведение смол и асфальтенов указывает на то, что полярность не является определяющим свойством во взаимодействиях компонентов НДС, зарядовые взаимодействия отсутствуют, а зарядово-поляризационные силы ограничены.

Парамагнетизм нефти и нефтепродуктов

Особенностью НДС является парамагнетизм. Согласно теории Ф.Г. Унгера [9, 20, 21], главенствующую роль в межмолекулярных взаимодействиях в углеводородных средах играют обменные взаимодействия, обусловленные присутствием молекул со стабильными радикалами (с некомпенсированным спином), оцениваемые количеством парамагнитных центров (ПМЦ). Это свойство характерно для широкого ряда нефтепродуктов — от бензинов (10^{15} спин/г) до асфальтенов, карбенов и карбонидов (до 10^{23} спин/г). В [22] экспериментально измерено количество ПМЦ в нефтяных остатках: $3 \cdot 10^{18}$ спин/г в мазуте Астраханского газоконденсатного месторождения и $4.2 \cdot 10^{19}$ спин/г ПМЦ в гудроне Сызранского нефтеперерабатывающего завода. Анализ количества свободных радикалов в венесуэльских нефтях и остатках проведен в [23]. Результаты показывают, что в тяжелых нефтях содержание ПМЦ составляет от $2.4 \cdot 10^{17}$ до $1.31 \cdot 10^{19}$ спин/г, а в вакуумных остатках этих нефтей содержание ПМЦ возрастает на один-два порядка — до $9.12 \cdot 10^{19}$ – $1.372 \cdot 10^{20}$ спин/г.

Из этого следует, что в построении коллоидных частиц НДС (ССЕ) главенствующую роль играют обменные взаимодействия, порожденные спиновой природой. Наряду со спин-содержащими молекулами, обладающими выраженными спиновыми моментами, в НДС присутствуют спин-поляризованные молекулы, в которых, по аналогии с зарядовыми

диполями, наличествуют электроны с противоположными спинами, но разделенные в пространстве. При этом образуется спиновой диполь, который играет немаловажную роль в обменных взаимодействиях при организации структуры НДС [9].

Гомолитическая диссоциация компонентов нефтяной системы

Количество ПМЦ в НДС изменяется под влиянием внешних воздействий (температура, растворитель) вследствие гомолитической диссоциации. Молекулы с наиболее низкой энергией запрещенных обратимых синглет-триплетных переходов разделяются на фрагменты, каждый из которых получает по одному электрону из разорванной связи, что ведет к росту количества свободных радикалов. Явление гомолитической диссоциации изучено в [20] при растворении и нагревании асфальтеновых осадков, полученных по разным методикам. Спектры ЯМР образцов отличались в зависимости от природы растворителя, степени нагрева, скорости удаления осадка из растворителя даже при одном и том же сырьевом источнике. Во время растворения или нагрева молекула переходит в возбужденное состояние или претерпевает разрыв слабой связи с образованием радикальной пары. Молекула становится триплетной. Ввиду положительного знака энергии взаимодействия с молекулами растворителя (алканы) эти вновь образовавшиеся парамагнетики выпадают в осадок вместе с остальными парамагнетиками. При удалении осадка из растворителя, т.е. при концентрировании парамагнетиков, возникают условия для обратного триплет-синглетного перехода, т.е. для рекомбинации радикальных пар. Энергия таких переходов мала и сопоставима с энергиями межмолекулярного взаимодействия.

Аналогичные выводы получены М.Ю. Доломатовым при исследовании влияния нагревания концентрата асфальтенов второй ступени пропановой деасфальтизации на его парамагнитные, электропроводные и вязкостные свойства. Показано, что рост количества ПМЦ в асфальтенах связан с усилением процесса термического распада метастабильных соединений за счет разрыва слабых углеродных связей [17, 23].

При нагревании тяжелых венесуэльских нефтей до 160–170°C наблюдается рост количества свободных радикалов; для вакуумных остатков этих нефтей процесс гомолитической диссоциации продолжался примерно до 230°C [24].

Поскольку изменение количества ПМЦ влияет на поведение НДС в различных процессах переработки, Б.П. Туманян предлагает ввести, наряду

с другими показателями физико-химических свойств, новый параметр оценки — фактор парамагнитной активности системы. Этот фактор позволит более полно оценивать качество нефтяных систем и квалифицированно готовить их к переработке [6].

Присутствие микроэлементов в НДС

К особенностям НДС относится и присутствие микроэлементов, содержащихся в нефти, которые вносят свой вклад в общую картину взаимодействий в НДС. В нефтях разного происхождения обнаружено более 60 микроэлементов, в т.ч. более 30 из них — металлы [3]. Присутствие переходных *d*-металлов в нефтях и нефтепродуктах предопределяет существование ПМЦ. Наиболее заметен парамагнетизм у петропорфиринов, в частности у ванадилпорфириновых комплексов, которые сконцентрированы преимущественно в асфальтенах [25]. По данным С.Н. Хаджиева, содержание переходных металлов в нефти изменяется в широких пределах [26]. Например, в нефтях Западно-Сибирского месторождения Шаимского района их концентрации (г/т) варьируются в таких интервалах: Fe = 5.03–52.20, Mn = 0.02–0.64, V = 0.18–11.63, Ni = 0.41–17.06, Cr = 5.3–32.7, в меньших количествах обнаружены Zn, Ti, Mo, Co и др. Отмечается корреляция между содержанием ванадилпорфиринов V(IV), серы, азота и количеством ПМЦ, наибольшая часть из которых находится в смолисто-асфальтеновых веществах. Корреляцию между концентрацией серы и ванадия подтверждает Д.И. Панюкова с соавторами в [16]. Однако ими обнаружена обратная зависимость концентрации ванадия от содержания асфальтенов в гудронах.

Спектры электронного парамагнитного резонанса исследованных образцов тяжелой и сверхтяжелой венесуэльской сырой нефти и ее вакуумных остатков показывают интенсивный центральный сигнал, относящийся к свободным радикалам, и мультиплет, обусловленный присутствием порфирина V⁺⁴ [24].

Следует отметить, что парамагнетизм обнаружен и в сопутствующих нефти солях жесткости в эмульгированных глобулах воды. Так, количество ПМЦ в осадках вод, выделенных из нефти, составляло от $9.59 \cdot 10^{19}$ до $1.61 \cdot 10^{20}$ спин/г [9, 21].

Уравнение межмолекулярных взаимодействий в НДС

Все перечисленные выше особенности обуславливают специфические межмолекулярные взаимодействия, характерные для НДС, а именно образование устойчивых ассоциативных комбинаций на основе

обменных взаимодействий, обусловленных спиновыми и спин-поляризованными свойствами молекул. Такой подход к построению коллоидных частиц был предложен Ф.Г. Унгером. Развитие квантовохимических представлений позволило определить оператор парных взаимодействий (U) как совокупность выражений, зависящих от расстояния между взаимодействующими частицами и природы связи [9].

$$U(R) = \pm ke^{-k_0R} \pm k_1R^{-1} \pm k_2R^{-2} \pm k_3R^{-3} \pm k_4R^{-4} \pm k_5R^{-5} - k_6R^{-6},$$

где k — коэффициенты, которые могут быть представлены как константами, так и функциями, причем не обязательно линейными. R — расстояние между частицами, e — основание натурального логарифма.

В этом уравнении каждый член отвечает за взаимодействия лишь определенного типа, и вклад каждого последующего в общий баланс межмолекулярного взаимодействия уменьшается соответственно росту отрицательной степени. Первый член — это оператор обменного взаимодействия, возникающего между радикалами и (или) триплетными (или более высокой мультиплетности) парамагнитными молекулами, которое приводит к образованию гомеоплярной и ковалентной связей. Второй член — оператор парного взаимодействия двух ионов, отражает кулоновские, зарядовые взаимодействия. Третий член — оператор взаимодействия заряда и зарядового диполя, в результате которого происходит зарядовое взаимодействие и построение упорядоченных ассоциативных комбинаций. Четвертый член — оператор резонансного взаимодействия, т.е. взаимодействия радикала (парамагнитной молекулы, спин-содержащей частицы) со спин-поляризованной диамагнитной молекулой. Как и в предыдущем случае свободный радикал может организовывать упорядоченную ассоциативную комбинацию с определенным количеством спин-поляризованных молекул на основе обменных взаимодействий. Обменные взаимодействия могут передаваться по объему жидкости по аналогии с зарядовыми взаимодействиями. Пятый член — мультипольный, отражает зарядовый характер дипольных, квадрупольных и мультипольных моментов. Шестой член также мультипольный, но определяет спиновой характер дипольных, квадрупольных и мультипольных моментов. Седьмой член описывает только ван-дер-ваальсовое притяжение частиц, поэтому он имеет отрицательный знак и характеризует дальнедействующие силы. Эти силы представлены разными взаимодействиями: ориентационными, дисперсионными и индукционными.

Из анализа уравнения Ф.Г. Унгера можно заключить, что первый, четвертый и шестой члены

соответствуют обменным взаимодействиям в нефтяных системах. Причем наивысший вклад создает потенциал парного взаимодействия двух свободных радикалов. Это энергия ковалентной связи. Именно такие связи существуют в молекулах углеводородов. Например, известно, что углерод-углеродные связи в алканах могут достигать 440 кДж/моль, а в молекулах, содержащих гетероатомы кислорода, серы и азота — несколько меньше, около 270–350 кДж/моль. Резонансные взаимодействия радикала с диамагнитной спин-поляризованной молекулой определяют их притяжение или отталкивание. В НДС такие силы возникают между парамагнитным ядром (чаще всего асфальтеновым) и ближайшими слоями, состоящими из диамагнитных молекул, способных к спиновым мультиполь-мультипольным взаимодействиям диамагнитных молекул. Эти молекулы находятся в последних слоях сольватной оболочки и, соответственно, наиболее удалены от ядра.

Следует отметить также в НДС наличие донорно-акцепторных взаимодействий в виде водородной связи. Сильные водородные связи (60–200 кДж/моль), присущие воде и водным растворам, нехарактерны для компонентов нефтяных систем. К образованию средних водородных связей (4–6 кДж/моль) склонны гетероатомы и ареновые фрагменты. А слабые Н-связи (0.5–4.0 кДж/моль) образуют практически все углеводороды нефти. Вклад водородных связей в потенциальную энергию взаимодействия неполярных и полярных соединений может достигать 99%. Энергия водородной связи включает три составляющие: электростатическую энергию притяжения, преобладающую на больших расстояниях, энергию поляризации (ориентационное и индукционное взаимодействие) и переноса заряда, проявляющуюся при уменьшении расстояния и способствующую притяжению молекул, и энергию отталкивания. Тепловое воздействие способствует разрушению водородных мостиков с энергией связи до 40 кДж/моль [9].

Квантовохимические расчеты и экспериментальные исследования М.Ю. Доломатова [27] показывают, что существенный вклад в межмолекулярные взаимодействия молекул в НДС с участием асфальтенов вносят водородные связи и образование комплекса с переносом заряда, а потенциалы ионизации и средства к электрону совпадают с данными оптической плотности, средства к электрону и электропроводности.

Второй, третий и пятый члены уравнения отражают кулоновские взаимодействия. Поскольку молекулы с зарядами в нефтяных средах отсутствуют, а зарядовые диполи находятся в весьма малых количествах, то их ролью в организации НДС, в соответствии с представлениями [9, 21], можно пренебречь.

С другой стороны, при исследовании механизма повышения вязкости в сырой нефти авторы работы [28], применяя анализ электростатического потенциала и метода молекулярной динамики, обнаружили электростатические взаимодействия между фрагментами асфальтенов. При этом авторы представляют модели асфальтенов как нормальные (нейтральные), кислые и анионные, а взаимодействия компонентов в системе объясняют присутствием положительного и отрицательного электростатического потенциала на поверхностях их молекул. Обширное неполярное пространство на поверхности нормальных асфальтенов облегчает их взаимодействие с молекулами сырой нефти (некулоновские взаимодействия).

Квантовохимические расчеты, проведенные авторами работы [27] на основе теории функционала плотности, позволили определить энергию межмолекулярного взаимодействия между фрагментами наночастиц асфальтенов в диапазоне от 33.85 до 113.42 кДж/моль. Устойчивость образования нанокластеров объясняется донорно-акцепторными взаимодействиями между нафтено-ароматическими фрагментами.

Как видно, сложность структуры асфальтенов, различные подходы к их выделению из нефтяных систем, инструментальному и химическому анализу, математическому и квантовохимическому описанию порождают разные модели межмолекулярного взаимодействия, каждая из которых имеет свои ограничения и недостатки.

Двухкомпонентные модели сложных структурных единиц НДС

Все вышеперечисленные особенности состава НДС и межмолекулярных взаимодействий в них обуславливают определенную упорядоченную организацию НДС, состоящей из структурных элементов. Согласно учению З.И. Сюняева под структурными элементами

НДС понимают совокупности взаимодействующих элементов дисперсной фазы, сохраняющие свои физико-химические характеристики и состав в пространстве и во времени. Частицы дисперсной фазы НДС характеризуются определенной структурной организацией, от которой зависят свойства всей системы и ее восприимчивость к различным внешним воздействиям. Частица дисперсной фазы называется сложной структурной единицей (ССЕ) [8].

Как уже упоминалось, НДС — это мультигетерогенные и полигетерогенные системы, и в первом приближении их можно представить как системы, содержащие двухкомпонентные ССЕ, представляющие различные дисперсные включения. На рис. 1 приведены примеры наиболее распространенных двухкомпонентных моделей ССЕ жидких НДС.

НДС, состоящая только из углеводородов и различных органических гетероатомных соединений (рис. 1а), представляет собой дисперсионную среду (диамагнитные углеводороды) со ССЕ, содержащую в ядре наиболее тяжелые компоненты с неспаренными радикалами и окружающими его слоями, расположенными в соответствии с потенциалом обменного взаимодействия. Состав ядра и количество слоев зависит от природы НДС.

Исследования состава ССЕ, проведенные учеными И.Р. Хайрутдиновым и Ф.Г. Унгером [9, 29] с помощью радиоактивных меток, показали, что в составе сольватных оболочек, выделенных из остаточных нефтепродуктов, присутствуют мальтены низкой молекулярной массы, нефтяные кислоты, тиолы, фенолы и другие гетероциклические соединения, обладающие слабыми парамагнитными свойствами. Наряду с этим, присутствуют высокомолекулярные ароматические соединения и смолы, в которых парамагнетизм проявляется сильно. А в составе ядра жидких НДС могут быть плотные высокомолекулярные образования, представляющие собой спин-содержащие частицы.

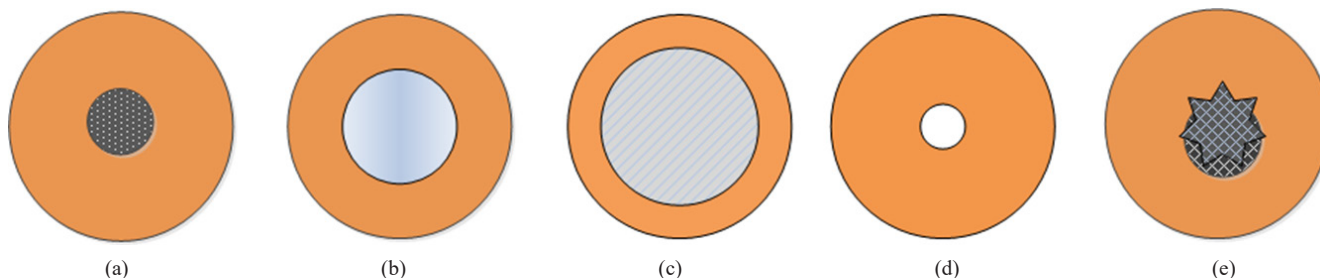


Рис. 1. Разновидности двухкомпонентных моделей сложных структурных единиц нефтяных дисперсных систем, содержащих в дисперсионной среде разные дисперсные фазы: (а) высокомолекулярные конденсированные ароматические соединения; (б) глобулу воды; (с) высокомолекулярные парафины; (д) газовый пузырек; (е) неорганические частицы, механические примеси

Fig. 1. Types of two-component models of complex structural units of oil disperse systems containing different dispersed phases in the dispersion environment: (a) high-molecular-weight condensed aromatic compounds; (b) water globule; (c) high-molecular-weight paraffins; (d) gas bubble; (e) inorganic particles, mechanical impurities

Для тяжелых дистиллятов и остаточных нефтепродуктов состав ССЕ может быть описан гипотетической моделью, в которой ядро состоит из высококонденсированных ароматизированных соединений с высоким парамагнетизмом (асфальтены), а окружающие его слои по мере убывания парамагнетизма содержат ароматические и гетероатомные компоненты с меньшим количеством конденсированных циклов, конденсированные нафтоароматические соединения, а также парафино-нафтоновые углеводороды с полициклами и признаками спиновой поляризации. Дисперсионную среду составляют парафиновые или парафино-нафтоновые углеводороды без признаков спиновой поляризации [9].

Размеры ССЕ, определяемые фотоколориметрическим методом, изменяются в зависимости от природы нефтепродукта и составляют от десятка нанометров для светлых дистиллятных фракций до сотен нанометров для вакуумных дистиллятов и остатков [3, 30].

Эмульгированные нефтяные системы (обратные эмульсии «вода в нефти») в качестве дисперсной фазы включают воду (рис. 1b). Водонефтяные эмульсии — объект, изучаемый в течение десятилетий. Известно, что на границе раздела фаз адсорбированы поверхностно-активные вещества (ПАВ), а поверхностный слой резко отличается от свойств внутренней и внешней частей граничащих фаз. Причина в том, что молекулы, входящие в состав этого слоя, имеют запас поверхностной энергии. Энергия взаимодействия сольватного слоя с молекулами дисперсной фазы зависит от состава НДС и определяет размеры и устойчивость системы.

Изучение межфазного слоя водонефтяных эмульсий показало, что он состоит преимущественно из асфальтенов [31, 32]. Более детальный структурно-групповой состав выявил, что концентрация асфальтенов в межфазных слоях в 6.7–7.2 раза выше, чем в нефти, а количество смол — в 2–3 раза меньше [33]. На рис. 2 изображены глобулы воды, заключенные в сложную оболочку, состоящую из первого слоя асфальтенов, адсорбированных непосредственно на границе раздела фаз, и второго слоя смолистых веществ, примыкающих к асфальтенам в результате обменного взаимодействия. Оболочки, называемые также «шубой» или «скорлупой», препятствуют коалесценции глобул воды.

Дисперсионная среда в водонефтяной эмульсии неоднородна. Она состоит из углеводородов и органических гетероатомных соединений и, в свою очередь, образует НДС более высокой дисперсности, в которой межмолекулярные взаимодействия формируют ССЕ по аналогии с описанными для случая (а) на рис. 1. Значения дисперсности эмульгированных глобул воды и нефтяной фазы могут отличаться

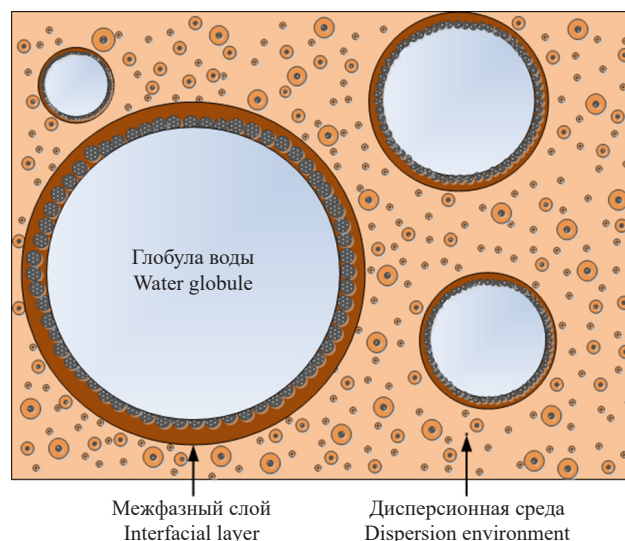


Рис. 2. Строение дисперсной системы водонефтяной эмульсии с межфазным слоем, состоящим из оболочек

Fig. 2. Structure of the disperse system of a water-in-oil emulsion with the interface consisting of layers

от нескольких до тысяч раз в зависимости от состава эмульсии. Чем ближе дисперсность водных глобул и нефтяной фазы, тем устойчивее эмульсия. В этом проявляется такое свойство НДС, как полидисперсность. Размеры водной дисперсной фазы в водонефтяных эмульсиях колеблются от сотен до девяти тысяч нанометров [34]. На рис. 2 показано строение дисперсной системы водонефтяной эмульсии.

Следующая двухкомпонентная модель НДС (рис. 1с) содержит ССЕ, ядром которой являются высокоплавкие парафины [6, 14, 35–39]. Авторами работы [35] проведено исследование методами динамического светорассеяния, а также оптической, электронной и атомно-силовой микроскопии ассоциативного поведения *n*-алканов в НДС и его изменение в различных температурных условиях. Показано, что ассоциаты *n*-алканов имеют оболочку, определенный внутренний состав и строение. В исследованной парафинистой нефтяной системе ассоциаты сохраняются даже при повышенных температурах. В работе [38] при изучении влияния концентрации парафина на характер дисперсного строения углеводородных флюидов при температурах ниже температур начала кристаллизации установлено, что при малых концентрациях (ниже 3 мас. %) образуются рыхлые стерические агрегаты, а при более высоких концентрациях — плотные упаковки гелеподобных структур значительных размеров. Концентрация парафинов и смол и их соотношение оказывают влияние на процесс укрупнения агрегатов, температуру застывания и количество асфальто-смоло-парафиновых отложений (АСПО) [39].

На примере туймазинской нефти показано [37], что асфальтены и смолы с низким содержанием парафиновых фрагментов, высокой молекулярной массой и полярностью адсорбируются на кристаллах парафина и образуют плотную упаковку молекул.

Аналогичный вывод об образовании прочных ассоциативных комплексов с упорядоченной структурой в смеси смол и парафиновых углеводородов и снижении температуры кристаллизации системы содержится в [36]. Следует подчеркнуть, что, как и в случае водонефтяных эмульсий, на границе раздела присутствуют асфальтены и смолы, а НДС, содержащие парафины в ССЕ, можно рассматривать как сложную систему с дисперсностью разной размерности. Так же, как и в случае водонефтяных эмульсий, где нефтяная среда играет роль дисперсионной среды для диспергированных глобул воды, НДС с парафинсодержащими ССЕ имеет нефтяную дисперсионную среду, которая неоднородна и сама может рассматриваться как НДС с размерами дисперсной фазы в десятки и тысячи раз меньше.

Следующая двухкомпонентная модель НДС, содержащая в качестве ССЕ газовый пузырек (газонефтяная эмульсия), который может образоваться при растворении газа или пара, а также при ректификации углеводородного сырья, показан на рис. 1d. Газонефтяные эмульсии характеризуются наличием весьма толстых сольватных слоев, притом что пузырьки газовой фазы имеют малые размеры. При конденсационном образовании такой эмульсии в состав дисперсной фазы (ядра ССЕ) входят растворенные углеводородные пары, при диспергационном образовании могут входить нерастворимые в углеводородной среде газы. Пенообразующая способность газонефтяных эмульсий зависит от содержания природных ПАВ, таких как нафтеновые кислоты и их соли, сернистые соединения, фенолы. Стабилизирующим эффектом обладают высокомолекулярные компоненты, такие как асфальтены и смолы, парафины и прочие труднорастворимые соединения [3, 6, 7, 40, 41].

Размер газовой дисперсной фазы изменяется в широких пределах в зависимости от углеводородного состава дисперсионной среды, природы газа в ядре ССЕ, условий, в которых находится НДС. Для такой газонефтяной эмульсии, как мазут, содержащий растворенный сероводород, размер дисперсной фазы, определяемый фотоколориметрическим методом, составляет от 350 до 600 нм [42]. Однако дисперсность мазута после дегазации существенно возрастает, при этом средний размер части дисперсной фазы уменьшается в несколько раз.

На рис. 1e показана двухкомпонентная НДС, содержащая ССЕ в виде механических примесей — твердого включения неорганической природы. Источниками механических примесей являются песок, глина и мелкая железная крошка, ржавчина, соли, пыль, которые преимущественно попадают в нефть при добыче, а также в процессе хранения, транспортировки и переработки. На границе раздела фаз твердой частички и нефтяной дисперсионной среды действуют те же силы, обуславливающие запас поверхностной энергии, что и приводят к адсорбции ПАВ. Ученые [43] изучали механизмы, относящиеся к адсорбции асфальтенов на границе раздела нефть/нанофлюид на основе кремнезема и нефть/увлажненный песчаник. Результаты пакетной адсорбции показывают возникновение сильного сродства пленки наножидкости кремнезема. Таким образом, и в этом случае, как и в предыдущих, НДС представляет собой сложную систему, в которой частица механических примесей является ядром ССЕ с оболочками из асфальтенов, а углеводородная фаза — дисперсионной средой. В свою очередь, эта углеводородная фаза представляет собой НДС более высокой дисперсности, у которой размер частиц дисперсной фазы может отличаться в десятки и сотни раз в зависимости от состава нефти, природы примесей, способов ее добычи. Для сырой нефти размеры механических примесей изменяются от десятков нанометров до нескольких миллиметров.

Перераспределение компонентов ССЕ между слоями и дисперсионной средой

Еще одна особенность НДС — перераспределение компонентов ССЕ между слоями и дисперсионной средой под влиянием внешних воздействий [3, 6–8].

Согласно учению З.И. Сюняева о регулируемых фазовых переходах, геометрические размеры ССЕ и, соответственно, физико-химические и технологические свойства НДС под совокупным влиянием внешних воздействий изменяются. По мере изменения размеров ядра происходит непрерывное перераспределение углеводородов между макрофазами, т.е. между дисперсной фазой и дисперсионной средой. Причем проявления этого процесса изменяются экстремально или полиэкстремально [3].

Именно из-за фазовых переходов в НДС многие их свойства не являются аддитивными, проявляют «аномальные» свойства. Известно, что вязкость смесевых нефтепродуктов не является аддитивной, т.к. смешение нефтепродуктов уже является внешним воздействием, изменяющим баланс межмолекулярных сил в системе, что приводит к перераспределению компонентов между дисперсной фазой

и дисперсионной средой. Более того, изучая вязкость нефти Ашальчинского месторождения и выделенных из нее светлых фракций, вакуумных дистиллятов и остатка, авторы работы [44] установили отсутствие аддитивности даже в том случае, когда компоненты, входящие в исходную НДС, сначала разделили ректификацией, а затем снова объединили.

Неаддитивные изменения кинематической вязкости мы наблюдали при добавлении в масляный дистиллят 5 об. % бензиновой фракции. Кинематическая вязкость при этом ожидаемо уменьшалась, но не в соответствии с правилом аддитивности. Определение этого показателя проводили при двух температурах 40 и 100°C, и результаты показали неодинаковые изменения. Так, повышение температуры вызывало снижение вязкости исходного масляного дистиллята в 6.9 раз, в то время как для масла с добавкой бензина — в 5.7 раз. Энергия активации вязкого течения для масла с добавкой составила величину на 13% меньше, чем для исходного масла. Возможное объяснение заключается в том, что при разбавлении масла бензином часть сольватных оболочек дисперсионной фазы переходит в дисперсионную среду, поэтому при нагревании способность такой системы к дальнейшему выделению компонентов из состава ССЕ уменьшается по сравнению с исходной НДС.

Как уже упоминалось, умение управлять фазовыми превращениями в НДС через изменение баланса сил межмолекулярного взаимодействия и регулировать дисперсность НДС позволяет достигать желаемых показателей макросвойств углеводородного сырья для эффективной переработки, а нефтепродуктов — для улучшения их качества [3, 6, 7].

Управление фазовыми переходами и дисперсностью НДС

Еще один путь к управлению дисперсностью НДС — внесение растворителей, добавок, присадок в углеводородное сырье и нефтепродукты, компаундирование для получения заданных дисперсных свойств, определяющих оптимальные физико-химические свойства [3–8].

Е.А. Чернышевой разработан индекс углеводородного состава нефтей ($I_{\text{уг}}$), представляющий собой соотношение содержания парафиновых углеводородов к ароматическим и к сумме смол и асфальтенов. Этот индекс предложен в качестве одного из критериев оценки стабильности НДС и может быть использован в комплексе параметров для оценки устойчивости и совместимости нефтей, направляемых на переработку, наряду с данными о групповом углеводородном составе, показателем фактора устойчивости, соотношением физико-химических

показателей нефти, которые отражают структурные особенности нефтяной системы [5].

Другой путь для управления фазовыми переходами в НДС — волновые воздействия, среди которых выделяются ультразвуковые и электромагнитные воздействия средней и низкой интенсивности. Исследования влияния магнитных полей и ультразвука на нефти, нефтепродукты, углеводороды начались в середине прошлого века [45–48], сейчас количество таких исследований растет. Значительный интерес представляют НВВ, к которым относятся ультразвуковые волны с частотой 20–100 кГц с интенсивностью до 0.4 Вт/см² и постоянное магнитное поле с индукцией меньше 0.4 Тл.

Преимущество НВВ — в невысоком потреблении энергии, низких экологических рисках, технической простоте и небольших капитальных затратах. Энергия такого рода волновых воздействий, как правило, существенно ниже энергии связей в углеводородах и гетероатомных соединениях НДС, что определяет область их влияния на нефтяную систему, а именно, на межмолекулярные взаимодействия и фазовые переходы между дисперсионной фазой и дисперсионной средой [3, 6, 11].

Ультразвуковым воздействиям на нефтяные системы посвящены работы российских и иностранных ученых [34, 47–49]. Много лет исследованиями влияния ультразвука на различные явления и технологические процессы, а также разработкой и созданием ультразвуковых аппаратов занимаются ученые Алтайского государственного университета под руководством В.Н. Хмелева [49–51].

В институте Химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук экспериментальному и теоретическому изучению влияния ультразвуковых колебаний посвящены работы под руководством Н.В. Юдиной [14, 15, 36, 52, 53]. Там же развивается направление по исследованию влияния магнитного поля на нефти, нефтепродукты и их компоненты [54–57]. Ученые Уфимского университета науки и технологий во главе с С.Р. Алимбековой доказали, что применение постоянного магнитного поля и электромагнитного поля для снижения солеотложений на поверхности скважинного оборудования обусловлено торможением процесса зарождения и роста кристаллов, изменением их дисперсности и полиморфизма [58, 59].

С 1995 г. в Астраханском государственном техническом университете под руководством автора статьи сложилась научная школа по изучению влияния НВВ на нефтяные системы в динамическом режиме (на поток жидкости). Исследования воздействия постоянного магнитного поля в динамическом режиме, или магнитную обработку, проводили в интервале индукции 0.1–0.4 Тл и скорости потока в активном зазоре

от 0.08 до 0.3 м/с. Использовались следующие параметры ультразвукового воздействия на поток жидкости: частота 20–50 кГц, мощность 0.23–0.33 Вт/см³. При работе с различным углеводородным сырьем, нефтепродуктами, отработанными маслами, нефтяными отходами были получены практические рекомендации для адаптации и реализации результатов в промышленности [11, 22, 30, 42, 46, 60–67].

При атмосферной и вакуумной ректификации стабильного газоконденсата, нефти и мазута, предварительно обработанных в постоянном магнитном поле, выход светлых фракций увеличивался на 1–6 мас. %. В процессе висбрекинга после магнитной обработки мазута удалось снизить коксо- и газообразование в 1.2–2.3 раза при одновременном увеличении выхода светлых нефтепродуктов на 4–8 мас. %. Низкоэнергетическая обработка водонефтяной эмульсии показала, что степень ее разделения повышалась на 20–30%. Степень очистки газоконденсата, предварительно подвергнутого НВВ, от механических примесей увеличилась в 15 раз. Также наблюдали существенное, более чем на 80%, снижение отложений из модельных смесей на поверхности теплообмена [11, 60, 61].

После НВВ при дегазации мазута от сероводорода глубина очистки достигала 86% [42]. Улучшение показателей качества дизельного и судового топлива с предварительным НВВ, снижение расхода топлива на 5% и уменьшение выбросов монооксида углерода в отработавших газах отмечено в [62, 63]. Обнаружено положительное влияние магнитного поля на равномерность распределения газа в адсорбере осушки природного газа и увеличения срока службы цеолита [64]. Показана возможность интенсификации селективной очистки масел и экстракции нежелательных компонентов из масляного сырья *N*-метилпирролидоном [65].

При очистке нефтесодержащих сточных вод ее эффективность с применением магнитной обработки увеличивалась в 1.3–5.7 раз [66]. Лабораторные и промышленные испытания магнитной обработки аминового раствора показали уменьшение пенообразующей способности сорбента, снижение стабильности пены и более эффективную очистку от механических примесей при фильтрации [67].

НВВ на НДС приводят к изменению ее дисперсности в зависимости от компонентного состава этой системы. Если объектом воздействия является НДС, состоящая практически только из углеводородов и различных органических гетероатомных соединений, то будет происходить фазовый переход от дисперсной фазы к дисперсионной среде и гомогенизация системы. Если объектом является более сложная мультидисперсная и полидисперсная НДС, то волновое воздействие будет происходить на разных

уровнях: гомогенизация в углеводородной среде и обратный эффект для крупной дисперсной фазы (водные и газовые эмульсии, взвеси).

Воздействие ультразвуком низкой интенсивности и частоты проявляется как в стационарном, так и в динамическом режиме и приводит к изменению баланса межмолекулярных сил, организующих НДС. Постоянное магнитное поле невысокой индукции в стационарных условиях даже при длительном воздействии практически не оказывает эффект. А наложение магнитного поля на поток вызывает заметное изменение его парамагнитных, дисперсных и физико-химических свойств. Возможно, в этом случае проявляется синергизм энергии движения жидкости и ее структурирования в магнитном поле. Автор публикации [68] предполагает, что сдвиговые напряжения при течении жидкости оказывают влияние на вязкость нефти, скорость роста отложения парафинов, скорость роста отложений солей жесткости, являются следствием изменений в коллоидных составляющих этих систем, а разрушение агрегатов происходит уже и при небольших значениях градиентов скорости жидкости, соответствующих малым значениям напряжения сдвига.

Изменение количества ПМЦ в мазуте и его компаундах с гудроном в 1.1–1.2 раза мы отмечали при пропускании их с разной скоростью через установку, состоящую из насоса и транспортных трубок, проходящих через отключенный от сети магнитный туннель. При наложении магнитного поля количество ПМЦ выросло в 1.2–1.5 раза [22]. Аналогичные изменения наблюдали и для дисперсности нефтепродуктов разного состава: дизельной фракции, вакуумного дистиллята и мазута [30].

Постоянное магнитное поле и НДС

Механизм действия постоянного магнитного поля на НДС, состоящую преимущественно из углеводородов и различных органических гетероатомных соединений, некоторые из которых обладают спиновыми свойствами, заключается в следующем. До воздействия магнитного поля на НДС эта система имеет хаотичное направление расположения спиновых диполей и спин-содержащих частиц и компактно организованные ССЕ, которые условно показаны двухслойными (рис. 3а). Под действием магнитного поля парамагнитные ядра ориентируются согласно вектору поля, при этом движении оболочки деформируются, удаляются от ядра, частично отрываются и переходят в дисперсионную среду (рис. 3б). Это приводит к уменьшению размеров ССЕ, т.е. повышению дисперсности системы в целом и обогащению дисперсионной среды.

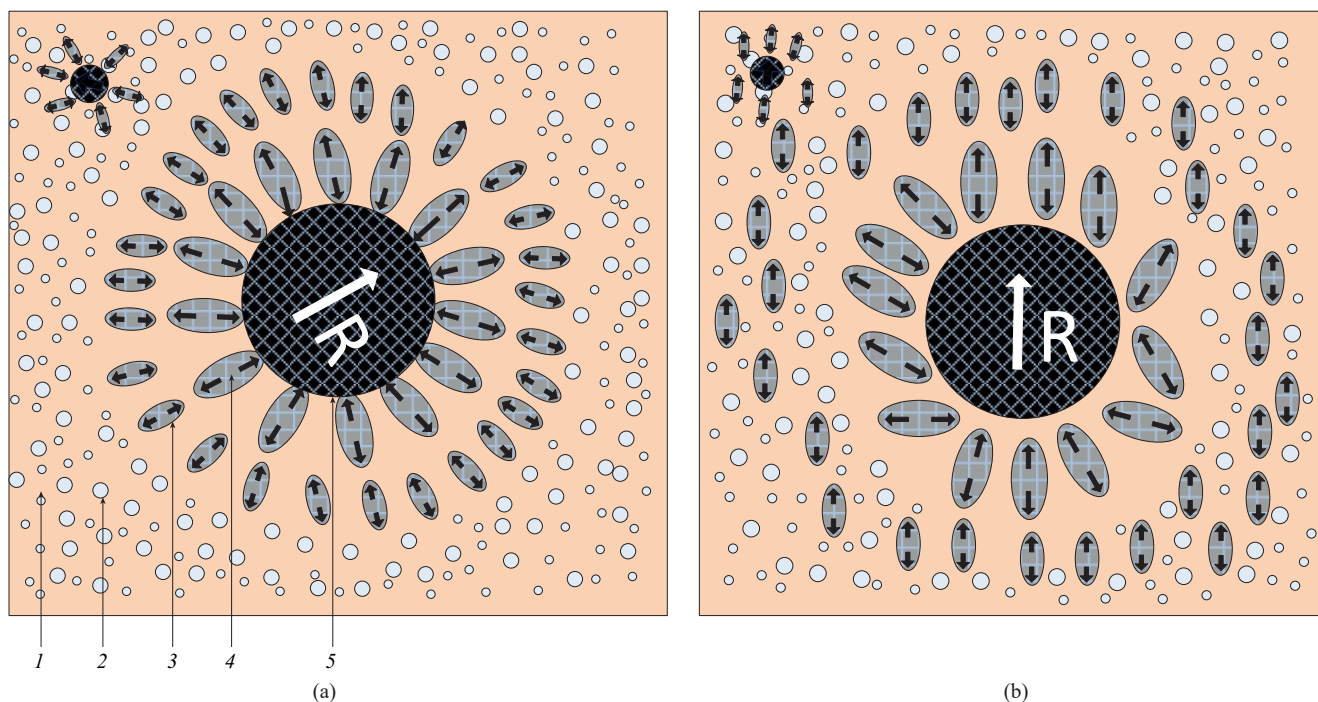


Рис. 3. Изменение строения НДС, состоящей из углеводородов и различных органических гетероатомных соединений, под действием постоянного магнитного поля: (а) до магнитной обработки, (б) после магнитной обработки. (1) Неоднородная нейтральная дисперсионная среда; (2) компоненты дисперсионной среды из нейтральных молекул с компенсированными спинами; (3) спин-поляризованные молекулы с невысоким парамагнетизмом; (4) спин-поляризованные молекулы с повышенным парамагнетизмом; (5) ядро, состоящее из спин-содержащих молекул с высоким парамагнетизмом

Fig. 3. Changes in the structure of an oil disperse system consisting of hydrocarbons and various organic heteroatomic compounds under the action of a constant magnetic field: (a) before and (b) after magnetic treatment. (1) Inhomogeneous neutral dispersion medium; (2) components of the dispersion environment from neutral molecules with compensated spins; (3) spin-polarized molecules with low paramagnetism; (4) spin-polarized molecules with increased paramagnetism; (5) the core consisting of spin-containing molecules with high paramagnetism

Для более сложных мультidisперсных, полидисперсных, многокомпонентных нефтяных систем, основные двухкомпонентные модели которых были рассмотрены выше, магнитное поле влияет как на грубую дисперсную фазу, так и на неоднородную дисперсионную среду.

Как уже было подчеркнуто, практически во всех НДС на границе раздела фаз присутствуют ПАВ, содержащие ПМЦ и сопутствующие оболочки.

Прослойка из парамагнитных молекул также подвержена действию магнитного поля, вызывающего их ориентацию вдоль вектора магнитной индукции, деформацию прослойки и ее отслоение в дисперсионную нефтяную среду. В результате поверхность дисперсной частицы обнажается и становится доступной для коагуляции или коалесценции. Это явление способствует очистке от механических примесей, разделению эмульсий или дегазации жидкости.

Комбинирование волновых и химических методов позволяет получить больший эффект в технологических процессах, о чем свидетельствуют результаты исследований, изложенных в работах [11, 42, 57, 60, 61, 65, 69–72]. Так, например,

при дегазации мазута от сероводорода степень очистки существенно возрастает при последовательном воздействии на поток ультразвука и постоянного магнитного поля. При такой обработке увеличивается выход светлых фракций при разгонке углеводородного сырья, повышается степень отделения воды и механических примесей нефти и газоконденсата, уменьшается образование отложений на поверхностях теплообмена [11, 42, 60, 61].

Более интенсивное влияние комбинированная обработка оказывает на вязкостные и низкотемпературные свойства нефти, поведение ее компонентов, а совмещение волновой обработки с реагентной позволяет повысить эффективность подготовки нефти к переработке, снизить вязкость, уменьшить потребление деэмульгатора при обезвоживании нефти, нейтрализатора сероводорода при дегазации мазута и т.п. [11, 57, 61, 65, 69–72].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ накопленных знаний об особенностях НДС показывает, что им присуща мультidisперсность,

многообразии углеводородных компонентов и гетероатомных соединений, минеральных примесей и микроэлементов. В межмолекулярных взаимодействиях в НДС преобладают обменные спин-спиновые взаимодействия, обусловленные парамагнетизмом смол и асфальтенов, а также гомолитической диссоциацией высокомолекулярных и гетероатомных органических соединений. Изменение условий существования НДС, внешние воздействия ведут к перераспределению компонентов ССЕ между слоями и дисперсионной средой. На примере двухкомпонентных моделей оболочек ССЕ объясняется их взаимодействие с дисперсионной средой, что дает ключ к пониманию возможности регулирования структуры, дисперсности, устойчивости и других свойств нефтяных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Телегина Е.А., Бессель В.В. Рано хоронить нефть. *Энергетическая политика*. 2024;197(6):32–41. <https://elibrary.ru/aigezl>
2. Ахмадова Х.Х., Абдулмежидова З.А., Такаева М.А. Вклад ученых в формирование коллоидно-химического научного подхода исследования нефтяных дисперсных систем. Ч. 3. Развитие представлений о нефти как сложных коллоидно-дисперсных системах в XX веке. Школа академика П.А. Ребиндера. *НефтеГазоХимия*. 2023;3-4: 92–98. <https://doi.org/10.24412/2310-8266-2023-3-4-92-98>, <https://elibrary.ru/kgffro>
3. Сафиева Р.З. *Физикохимия нефти*. М.: Химия; 1998, 448 с.
4. Капустин В.М., Чернышева Е.А., Глаголева О.Ф., Пискунов И.В., Садыров А.Ю., Кувькин В.И., Гайнетдинова А.Н. Неаддитивные изменения свойств углеводородных систем при смешении. *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2017;4:3–9. <https://elibrary.ru/ylzssx>
5. Chernysheva E.A. Piskunov I.V., Kapustin V.M. Enhancing the Efficiency of Refinery Crude Oil Distillation Process by Optimized Preliminary Feedstock Blending (Review). *Pet. Chem.* 2020;60(1):1–15. <https://doi.org/10.1134/S0965544120010053>
6. Туманян Б.П. *Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем*. М.: ООО «ТУМА ГРУПП», Издательство «Техника»; 2000, 336 с.
7. Глаголева О.Ф., Капустин В.М. Физико-химические аспекты технологии первичной переработки нефти (обзор). *Нефтехимия*. 2018;58(1):3–10. <https://doi.org/10.7868/S002824211801001X>, <https://www.elibrary.ru/yotcdc>
8. Сюняев З.И., Сафиева Р.З., Сюняев Р.З. *Нефтяные дисперсные системы*. М.: Химия; 1990, 226 с.
9. Унгер Ф.Г. *Фундаментальные и прикладные результаты исследования нефтяных дисперсных систем*. Уфа: ГУП ИНХП РБ; 2011, 264 с.
10. Сафиева Р.З., Мишин В.Д. Системный анализ развития представлений о нефтяных системах: от химии нефти до петроинформатики. *Петролеумика*. 2021;1(1):2–18. <https://doi.org/10.1134/S2782385721010016>, <https://elibrary.ru/zennfj>
11. Пивоварова Н.А. Использование волновых воздействий в переработке углеводородного сырья (обзор). *Нефтехимия*. 2019;59(7):727–738. <https://doi.org/10.1134/S002824211907013X>, <https://elibrary.ru/ruhoba>

Учет особенностей НДС способствует квалифицированной и оптимальной переработке углеводородного сырья и облагораживания нефтепродуктов. Одним из эффективных инструментов управления дисперсным состоянием нефтяных систем является обработка в постоянном магнитном поле (магнитная индукция не выше 0.4 Тл) или обработка ультразвуком (20–50 кГц, 0.23–0.33 Вт/см³). Эти волновые воздействия являются низкоэнергетическими, аппаратное оформление не требует значительных капитальных и эксплуатационных затрат. Как показано выше, ННВ существенно повышают технологические, а, следовательно, экономические показатели процессов, способствуют ресурсосбережению углеводородного сырья и нефтепродуктов.

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

The author declares no conflict of interest.

REFERENCES

1. Telegina E.A., Bessel V.V. It is too early to bury oil. *Ehnergeticheskaya politika*. 2024;197(6):32–41 (in Russ.). <https://elibrary.ru/aigezl>
2. Akhmadova N.H., Abdulmezhidova Z.A., Takaeva M.A. Contribution of scientists to the formation of a colloid-chemical scientific approach to the study of oil dispersed systems. Part 3. Development of ideas about oil as complex colloid-dispersed systems in the twentieth century. School of Academician P.A. Rebinder. *NeftGazoKhimiya = OIL & GAS CHEMISTRY*. 2023;3-4: 92–98 (in Russ.). <https://doi.org/10.24412/2310-8266-2023-3-4-92-98>, <https://elibrary.ru/kgffro>
3. Safieva R.Z. *Fizikokhimiya nefti (Physical Chemistry of Oil)*. Moscow: Khimiya; 1998, 448 p. (In Russ.).
4. Kapustin V.M. Chernysheva E.A., Glagoleva O.F., Piskunov I.V., Sadyrov A.Yu., Kuvykin V.I., Gainetdinova A.N. Non additive changes of properties of hydrocarbon systems during mixing. *Neftepererabotka i Neftekhimiya*. 2017;4:3–9 (in Russ.). <https://elibrary.ru/ylzssx>
5. Chernysheva E.A. Piskunov I.V., Kapustin V.M. Enhancing the Efficiency of Refinery Crude Oil Distillation Process by Optimized Preliminary Feedstock Blending (Review). *Pet. Chem.* 2020;60(1):1–15. <https://doi.org/10.1134/S0965544120010053>
6. Tumanyan B.P. *Nauchnye i prikladnye aspekty teorii neftyanykh dispersnykh system (Scientific and Applied Aspects of the Theory of Oil Dispersed Systems)*. Moscow: TUMA GRUPP, Tekhnika; 2000, 336 p. (In Russ.).
7. Glagoleva O.F., Kapustin V.M. Physicochemical Aspects of Primary Oil Processing Technology (Review). *Pet. Chem.* 2018;58(1):1–7. <https://doi.org/10.1134/S0965544118010097> [Original Russian Text: Glagoleva O.F., Kapustin V.M. Physicochemical Aspects of Primary Oil Processing Technology (Review). *Neftekhimiya*. 2018;58(1):3–10 (in Russ.). <https://doi.org/10.7868/S002824211801001X>, <https://www.elibrary.ru/yotcdc>]
8. Syunyaev Z.I., Safieva R.Z., Syunyaev R.Z. *Neftyanые dispersnye sistemy (Oil Dispersed Systems)*. Moscow: Khimiya; 1990, 226 p. (In Russ.).
9. Unger F.G. *Fundamental'nye i prikladnye rezul'taty issledovaniya neftyanykh dispersnykh sistem (Fundamental and Applied Results of the Study of Oil Dispersed Systems)*. Ufa: GUP INKhP RB; 2011, 264 p. (In Russ.).

12. Капустин В.М. *Технология переработки нефти. В 4-х частях. Часть первая. Первичная переработка нефти*. М.: КолосС, РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина; 2012, 459 с.
13. Плотникова И.Н., Успенский Б.В. *Элементный состав нефти и рассеянного органического вещества и методы их изучения*. Казань: Казанский федеральный университет; 2012, 25 с.
14. Волкова Г.И., Зубарев Д.А. Влияние ультразвуковой обработки на свойства высокопарафинистой малосмолистой нефти, осадков и рафинатов. *Химия твердого топлива*. 2023;2-3:65–70. <https://doi.org/10.31857/S0023117723020160>, <https://elibrary.ru/cbslnh>
15. Лоскутова Ю.В., Прозорова И.В., Волкова Г.И., Юдина Н.В. Состав и структура нефтяных отложений смолистой нефти. *Химия твердого топлива*. 2023;2-3:47–53. <https://doi.org/10.31857/S0023117723020093>, <https://elibrary.ru/bhgsld>
16. Панюкова Д.И., Магомедов Р.Н., Савонина Е.Ю., Марютина Т.А. Влияние состава и молекулярной структуры на свойства тяжелого нефтяного сырья на примере тяжелой нефти Ашальчинского месторождения и двух образцов гудронов. *Нефтехимия*. 2021; 61(3):328–336. <https://doi.org/10.31857/S0028242121030047>, <https://elibrary.ru/zmkkxo>
17. Доломатов М.Ю., Шуткова С.А., Дезорцев С.В. Исследование характеристик электронной структуры нефтяных смол и асфальтенов. *Башкирский химический журнал*. 2010;17(3):211–218. <https://elibrary.ru/ndoord>
18. Hassanzadeh M., Abdouss M. Essential role of structure, architecture, and intermolecular interactions of asphaltene molecules on properties (self-association and surface activity). *Heliyon*. 2022;8(12):e12170. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e12170>
19. Шуткова С.А., Доломатов М.Ю., Телин А.Г. Необычные закономерности взаимодействия асфальтенов с апротонными растворителями. *Известия высших учебных заведений. Нефть и газ*. 2024;4:147–158. <https://doi.org/10.31660/0445-0108-2024-4-147-158>
20. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н. *Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов*. Новосибирск: Наука; 1995, 192 с.
21. Унгер Ф.Г., Цыро Л.В. О спиновой природе системы нефть-газ-вода-порода. *Петролеомика*. 2021; 1(1):19–35. <https://doi.org/10.1134/S2782385721010028>, <https://elibrary.ru/plvqab>
22. Пивоварова Н.А., Унгер Ф.Г., Туманян Б.П. Влияние постоянного магнитного поля на парамагнитную активность нефтяных систем. *Химия и технология топлив и масел*. 2002;516(6):30–32. <https://elibrary.ru/xuuxwh>
23. Доломатов М.Ю., Шуткова С.А., Родионов А.А., Бахтизин Р.З., Гильманшина К.А. Сопряженные фазовые переходы диамагнетик-парамагнетик и диэлектрик-полупроводник в многокомпонентных аморфных углеводородных средах. *Успехи прикладной физики*. 2025;13(2): 149–156. <https://doi.org/10.51368/2307-4469-2025-13-2-149-156>
24. Hernández M.S., Coll D.S., Silva P.J. Temperature dependence of the EPR spectrum of asphaltenes from Venezuelan crude oils and their vacuum residues. *Energy Fuels*. 2019;33(2): 990–997. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03951>
25. Гафуров М.Р., Пономарев А.А., Мамин Г.В., Родионов А.А., Мурзаханов Ф.Ф., Араш Т., Орлинский С.Б. Применение импульсных и высокочастотных методов электронного парамагнитного резонанса для исследования нефтяных дисперсных систем. *Георесурсы*. 2020;22(4):2–14. <https://doi.org/10.18599/grs.2020.4.2-14>
26. Хаджиев С.Н., Шпирт М.Я. *Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки*. М.: Наука; 2012, 222 с.
10. Safieva R.Z., Mishin V.D. Systems Analysis of the Evolution of Views on Oil Systems: From Petroleum Chemistry to Petroinformatics. *Pet. Chem.* 2021;61(5):539–554. <https://doi.org/10.1134/S0965544121060128> [Original Russian Text: Safieva R.Z., Mishin V.D. Systems Analysis of the Evolution of Views on Oil Systems: From Petroleum Chemistry to Petroinformatics. *Petroleomika = Petroleomics*. 2021;1(1):2–18 (in Russ.). <https://doi.org/10.1134/S2782385721010016>, <https://elibrary.ru/zennfj>]
11. Pivovarova N.A. Use of Wave Effect in Processing of the Hydrocarbonic Raw Material (Review). *Pet. Chem.* 2019;59(6):559–569. <https://doi.org/10.1134/S0965544119060148> [Original Russian Text: Pivovarova N.A. Use of Wave Effect in Processing of the Hydrocarbonic Raw Material (Review). *Neftekhimiya*. 2019;59(7):727–738 (in Russ.). <https://doi.org/10.1134/S002824211907013X>, <https://elibrary.ru/ruhoba>]
12. Kapustin V.M. *Tekhnologiya pererabotki nefiti. In 4 ch. Ch. 1. Pervichnaya pererabotka nefiti (Oil Refining Technology. In 4 ch. Ch. 1. Primary Oil Refining)*. Moscow: KolosS, Gubkin University; 2012, 459 p. (in Russ.).
13. Plotnikova I.N., Uspenskii B.V. *Ehlementnyi sostav nefiti i rasseyannogo organicheskogo veshchestva i metody ikh izucheniya (Elemental Composition of Oil and Dispersed Organic Matter and Methods for their Study)*. Kazan: Kazan Federal University; 2012, 25 p. (in Russ.).
14. Volkova G.I., Zubarev D.A. Effect of ultrasonic treatment on the properties of high-paraffin low-resin oil, sediments and raffinates. *Solid Fuel Chem.* 2023;57(1):57–62. <https://doi.org/10.3103/s0361521923020167> [Original Russian Text: Volkova G.I., Zubarev D.A. Effect of ultrasonic treatment on the properties of high-paraffin low-resin oil, sediments and raffinates. *Khimiya tverdogo topliva*. 2023;2-3: 65–70 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0023117723020160>, <https://elibrary.ru/cbslnh>]
15. Loskutova Y.V., Prozorova I.V., Volkova G.I., et al. Composition and structure of oil deposits of resinous oil. *Solid Fuel Chem.* 2023;57(1):41–46. <https://doi.org/10.3103/s036152192302009x> [Original Russian Text: Loskutova Yu.V., Prozorova I.V., Volkova G.I., Yudina N.V. Composition and structure of oil deposits of resinous oil. *Khimiya tverdogo topliva*. 2023;2-3: 47–53 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0023117723020093>, <https://elibrary.ru/bhgsld>]
16. Panyukova D.I., Magomedov R.N., Savonina E.Y., Maryutina T.A. Effects of the Composition and Molecular Structure of Asphaltenes on the Properties of Heavy Petroleum Feedstock Represented by Heavy Oil from the Ashalchinskoye Field and Two Vacuum Residue Samples. *Pet. Chem.* 2021;61(4):438–445. <https://doi.org/10.1134/S0965544121050108> [Original Russian Text: Panyukova D.I., Magomedov R.N., Savonina E.Y. et al. Effects of the Composition and Molecular Structure of Asphaltenes on the Properties of Heavy Petroleum Feedstock Represented by Heavy Oil from the Ashalchinskoye Field and Two Vacuum Residue Samples. *Neftekhimiya*. 2021;61(3): 328–336 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0028242121030047>, <https://elibrary.ru/zmkkxo>]
17. Dolomatov M.Yu., Shutkova S.A., Dezortsev S.V. The research of donor-acceptor properties of petroleum resins and asphaltenes. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal = Bashkir Chemical Journal*. 2010;17(3):211–218 (in Russ.). <https://elibrary.ru/ndoord>
18. Hassanzadeh M., Abdouss M. Essential role of structure, architecture, and intermolecular interactions of asphaltene molecules on properties (self-association and surface activity). *Heliyon*. 2022;8(12):e12170. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e12170>

27. Долوماتов М.Ю., Шуткова С.А., Бахтизин Р.З., Долomatova М.М., Латыпов К.Ф., Гильманшина К.А., Батретдинов Б.Р. Структура молекул асфальтенов и нано-кластеров на их основе. *Нефтехимия*. 2020;60(1):20–25. <https://doi.org/10.31857/S0028242120010074>
28. Cui P., Yuan S., Zhang H., Yuan S. Theoretical investigation of asphaltene molecules in crude oil viscoelasticity enhancement. *J. Mol. Graph. Model.* 2024;126(1):108663. <https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2023.108663>
29. Хайрудинов И.Р. Применение метода радиоактивных индикаторов для изучения термолитиза компонентов сернистого остаточного сырья. В сб.: *Исследование состава и структуры нефтепродуктов: Сборник научных трудов БашкНИИ НП*. М.: ЦНИИТЭННефтехим; 1986. Вып. 25. С. 41–47.
30. Пивоварова Н., Галимзянова Д., Сальникова Т., Кабдулова А., Лазян Н., Татжиков А. Изменение физико-химических и дисперсных свойств нефтепродуктов во времени при магнитной обработке. *Нефтегазовые технологии и экологическая безопасность*. 2025;1:18–26. <https://doi.org/10.24143/1812-9498-2025-1-18-26>
31. Ma J., Haider O.M., Chang C.-C., Grzesiak K.A., Squires T.M., Walker L.M. Solvent Quality and Aggregation State of Asphaltenes on Interfacial Mechanics and Jamming Behavior at the Oil/Water Interface. *Langmuir*. 2023;39(43):15238–15248. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.3c01890>
32. Волкова Г.И. Смирнова Е.Ю. Влияние ультразвуковой обработки на коллоидные свойства водонефтяных эмульсий. *Деловой журнал Neftegaz.RU*. 2024;147(3):94–97. <https://elibrary.ru/mghutg>
33. Смирнова Е.Ю. Волкова Г.И. Структурно-групповой состав асфальтенов межфазных слоев водонефтяных эмульсий. В сб.: *Химия нефти и газа: Материалы XIII Международной конференции*. Томск, 23–27 сентября 2024 г. Томск: Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН. 2024. С. 133–134. <https://elibrary.ru/igzppo>
34. Фазуллин Д.Д., Маврин Г.В., Фазуллина Л.И. Интенсификация процесса разделения нефтяных эмульсий воздействием ультразвукового излучения. *Теор. основы хим. технологии*. 2022;56(3):305–312. <https://doi.org/10.31857/S0040357122030058>
35. Зуева О.С., Зверева Э.Р., Бахтиярова Ю.В., Макарова А.О., Агеева М.В., Зиганшина С.А., Валеева Ф.Г., Захарова Л.Я. Ассоциативное поведение длинноцепочечных *n*-алканов в нефтяных дисперсных системах. *Известия АН. Серия химическая*. 2024;73(3):546–554. <https://www.elibrary.ru/cxchxgj>
36. Волкова Г.И., Морозова А.В. Влияние наличия нефтяных смол и действия ультразвука на свойства раствора нефтяного парафина в *n*-декане и структурно-групповой состав смол в осадках. *Петролеомика*. 2023; 3(1):15–30. <https://doi.org/10.53392/27823857-2023-3-1-121>, <https://www.elibrary.ru/owmbpq>
37. Бешагина Е.В., Юдина Н.В., Лоскутова Ю.В. Кристаллизация нефтяных парафинов в присутствии поверхностно-активных веществ. *Электронный научный журнал Нефтегазовое дело*. 2007;2:26. <https://www.elibrary.ru/rpfbid>, https://ogbus.ru/files/ogbus/authors/Beshagina/Beshagina_1.pdf
38. Евдокимов И.Н., Лосев А.П., Могильниченко М.А., Евдокимов И.Н. Влияние содержания парафинов на дисперсное строение углеводородных флюидов при пониженных температурах. *Бурение и нефть*. 2018;9:20–23. <https://www.elibrary.ru/uzhvf1>, https://burneft.ru/archive/issues/detail.php?ELEMENT_ID=62555&ysclid=me2ijezu7190152991
39. Shutkova S.A., Dolomatov M.Yu., Telin A.G. Unusual patterns of interaction of asphaltenes with aprotic solvents. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Neft' i gaz = Oil and Gas Studies*. 2024;4:147–158 (in Russ.). <https://doi.org/10.31660/0445-0108-2024-4-147-158>
40. Unger F.G., Andreeva L.N. *Fundamental'nye aspekty khimii nefti. Priroda smol i asfal'tenov (Fundamental Aspects of Oil Chemistry. Nature of the Resins and Asphaltenes)*. Novosibirsk: Nauka; 1995, 192 p. (in Russ.).
41. Unger F.G., Tsyro L.V. On spin nature of the oil-gas-water-rock system. *Petroleomika = Petroleomics*. 2021;1(1):19–35 (in Russ.). <https://doi.org/10.1134/S2782385721010028>, <https://elibrary.ru/plvqab>
42. Pivovarova N.A., Unger F.G., Tumanyan B.P. Effect of a Constant Magnetic Field on the Paramagnetic Activity of Petroleum Systems. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2002;38(6):381–385. <https://doi.org/10.1023/A:1022181609295> [Original Russian Text: Pivovarova N.A., Unger F.G., Tumanyan B.P. Effect of a Constant Magnetic Field on the Paramagnetic Activity of Petroleum Systems. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel*. 2002;516(6):30–32 (in Russ.). <https://elibrary.ru/xuyxwh>]
43. Dolomatov M.Yu., Shutkova S.A., Rodionov A.A., Bakhtizin R.Z., Gil'manshina K.A. Conjoined diamagnetic-paramagnetic and dielectric-semiconductor phase transitions in multicomponent amorphous hydrocarbon media. *Uspekhi prikladnoi fiziki = Advances in Applied Physics*. 2025;13(2):149–156 (in Russ.). <https://doi.org/10.51368/2307-4469-2025-13-2-149-156>
44. Hernández M.S., Coll D.S., Silva P.J. Temperature dependence of the EPR spectrum of asphaltenes from Venezuelan crude oils and their vacuum residues. *Energy Fuels*. 2019;33(2): 990–997. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03951>
45. Gafurov M.R., Ponomarev A.A., Mamin G.V., Rodionov A.A., Murzakhonov F.F., Arash T., Orlinskii S.B. Application of pulsed and high-frequency electron paramagnetic resonance techniques to study petroleum disperse systems. *Georesursy = Georesources*. 2020;22(4):2–14 (in Russ.). <https://doi.org/10.18599/grs.2020.4.2-14>
46. Khadzhiev S.N., Shpirt M.Ya. *Mikroelementy v neftyakh i produktakh ikh pererabotki (Microelements in Oils and Products of their Processing)*. Moscow: Nauka; 2012, 222 p. (In Russ.).
47. Dolomatov M.Y., Shutkova S.A., Bakhtizin R.Z., et al. Structure of Asphaltene Molecules and Nanoclusters Based on Them. *Pet. Chem*. 2020;60(1):16–21. <https://doi.org/10.1134/S0965544120010077> [Original Russian Text: Dolomatov M.Yu., Shutkova S.A., Bakhtizin R.Z., Dolomatova M.M., Latypov K.F., Gil'manshina K.A., Batretdinov B.R. Structure of asphaltene molecules and nanoclusters based on them. *Neftekhimiya*. 2020;60(1):20–25 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0028242120010074>]
48. Cui P., Yuan S., Zhang H., Yuan S. Theoretical investigation of asphaltene molecules in crude oil viscoelasticity enhancement. *J. Mol. Graph. Model.* 2024;126(1):108663. <https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2023.108663>
49. Khairudinov I.R. Application of the radioactive indicator method to study the thermolysis of sulfur residual feedstock components. In: *Study of the Composition and Structure of Petroleum Products: Collection of Scientific Papers of the Bashkir Research Institute of Oil Products*. Moscow: TsNIITENeftekhim; 1986. V. 25. P. 41–47 (in Russ.).

39. Юдина Н.В., Прозорова И.В. Депрессорные и ингибирующие присадки для снижения температуры застывания и формирования АСПО. В сб.: *Технологии обустройства нефтяных, газовых и газоконденсатных месторождений: Сборник тезисов VI научно-технической конференции*. Томск, 19–20 сентября 2023 г. Томск: АО «Томский научно-исследовательский и проектный институт нефти и газа». 2023. С. 87–90. <https://www.elibrary.ru/prksxp>
40. Полежаева Н.И., Миллер Р.А. Влияние размеров пузырьков и ассоциатов на атмосферную и вакуумную перегонку нефти. В сб.: *Актуальные проблемы авиации и космонавтики: Сборник материалов VIII международной научно-практической конференции, посвященной Дню космонавтики: в 3-х т.* Красноярск, 11–15 апреля 2022 г. Т. 1. Красноярск: Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева. 2022. С. 391–393. <https://www.elibrary.ru/tqrqgn>
41. Горшков Д.С. Влияние размеров сложных структурных единиц на фазовые переходы. В сб.: *Молодые ученые в решении актуальных проблем науки: Сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых*. Красноярск, 17 мая 2018 г. Красноярск: Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева. 2018. С. 319–321. <https://www.elibrary.ru/zzuhvm>
42. Пивоварова Н.А., Акишина Е.С., Власова Г.В., Пименов Ю.Т. Механизм процесса очистки мазута от сероводорода волновыми воздействиями. *Петролеомика*. 2023; 3(1):153–160. <https://doi.org/10.53392/27823857-2023-3-1-153>, <https://elibrary.ru/pwmkac>
43. Nguele R., Sasaki K. Asphaltene behavior at the interface oil-nanofluids: Implications to adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2021;622:126630. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126630>
44. Ахмадияров А.А., Петров А.А., Саматов А.А., Ракипов И.Т., Варфоломеев М.А., Гарифуллина В.И., Грачев А.Н. Аддитивность теплоты сгорания и вязкости фракций нефти Ашальчинского месторождения. *Вестник технологического университета*. 2017;20(1):40–43. <https://elibrary.ru/xqrpct>
45. Классен В.И. *Омагничивание водных систем*. М.: Химия; 1982, 296 с.
46. Пивоварова Н.А. *Магнитные технологии добычи и переработки углеводородного сырья*. М.: ООО «Газпром экспо»; 2009, 120 с.
47. Верховых А.А., Вахитова А.К., Елпидинский А.А. Обзор работ по воздействию ультразвука на нефтяные системы. *Вестник технологического университета*. 2016;19(8):37–42. <https://elibrary.ru/vvrihp>
48. Shiyi Lv., Peng S., Zhang R., Guo Z., Du W., Zhang J., Chen G. Воздействие ультразвука на вязкость тяжелой нефти. *Нефтехимия*. 2020;60(5):607–611. <https://doi.org/10.31857/S0028242120050196>, <https://elibrary.ru/twmhqe>
49. Хмелев В.Н., Барсуков Р.В., Цыганок С.Н., Сливин А.Н. Развитие ультразвуковых технологий, разработка и исследование многофункциональных и специализированных ультразвуковых аппаратов. *Ползуновский альманах*. 2000;3:193–200. <https://elibrary.ru/unonbx>
50. Khmelev V.N., Shalunov A.V., Nesterov V.A. Summation of high-frequency Langevin transducers vibrations for increasing of ultrasonic radiator power. *Ultrasonics*. 2021;114:106413. <https://doi.org/10.1016/j.ultras.2021.106413>
51. Хмелев В.Н., Сливин А.Н., Голых Р.Н., Барсуков А.Р. Ультразвуковой аппарат для повышения эффективности технологических процессов при избыточном давлении. *Ползуновский ВЕСТНИК*. 2025;2:182–186. <https://doi.org/10.25712/ASTU.2072-8921.2025.02.028>
52. Pivovarova N., Galimzyanova D., Salnikova T., Kabdulova A., Lazyan N., Tatzhikov A. Changes in the physicochemical and dispersed properties of petroleum products over time during magnetic treatment. *Neftegazovye tekhnologii i ehkologicheskaya bezopasnost' = Oil and Gas Technologies and Environmental Safety*. 2025;1:18–26 (in Russ.). <https://doi.org/10.24143/1812-9498-2025-1-18-26>
53. Ma J., Haider O.M., Chang C.-C., Grzesiak K.A., Squires T.M., Walker L.M. Solvent Quality and Aggregation State of Asphaltenes on Interfacial Mechanics and Jamming Behavior at the Oil/Water Interface. *Langmuir*. 2023;39(43):15238–15248. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.3c01890>
54. Volkova G.I., Smirnova E.Yu. Effect of ultrasonic treatment on the colloidal properties of water-in-oil emulsions. *Delovoi zhurnal Neftegaz.RU = Business Magazine Neftegaz.RU*. 2024;147(3):94–97 (in Russ.). <https://elibrary.ru/mghutg>
55. Smirnova E.Yu., Volkova G.I. Structural and group composition of asphaltenes in the interfacial layers of water-in-oil emulsions. In: *Chemistry of Oil and Gas: Proceedings of the 13th International Conference*. Tomsk, September 23–27, 2024. Tomsk: V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences; 2024. P. 133–134 (in Russ.). <https://elibrary.ru/igzppo>
56. Fazullin D.D., Mavrin G.V., Fazullina L.I. Intensification of the Process of Separation of Oil Emulsions by Exposure to Ultrasonic Radiation. *Theor. Found. Chem. Eng*. 2022;56(3):301–307. <https://doi.org/10.1134/S0040579522030058> [Original Russian Text: Fazullin D.D., Mavrin G.V., Fazullina L.I. Intensification of the Process of Separation of Oil Emulsions by Exposure to Ultrasonic Radiation. *Teoreticheskie osnovy khimicheskoi tekhnologii*. 2022;56(3):305–312 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0040357122030058>]
57. Zueva O.S., Zvereva E.R., Bakhtiyarova Yu.V., et al. Associative behavior of long-chain n-alkanes in petroleum dispersed systems. *Russ. Chem. Bull.* 2024;73(3):546–554. <https://doi.org/10.1007/s11172-024-4164-3> [Original Russian Text: Zueva O.S., Zvereva E.R., Bakhtiyarova Yu.V., Makarova A.O., Ageeva M.V., Ziganshina S.A., Valeeva F.G., Zakharova L.Ya. Associative behavior of long-chain n-alkanes in petroleum dispersed systems. *Izvestiya Akademii Nauk. Seriya khimicheskaya*. 2024;73(3):546–554 (in Russ.). <https://www.elibrary.ru/cxcxgj>]
58. Volkova G.I., Morozova A.V. Effects of Petroleum Resins and Ultrasonic Treatment on the Properties of Petroleum Paraffin Solutions in n-Decane and on the Structural-Group Composition of Precipitated Resins. *Pet. Chem.* 2023;63(1):111–119. <https://doi.org/10.1134/S096554412302010X> [Original Russian Text: Volkova G.I., Morozova A.V. Effects of Petroleum Resins and Ultrasonic Treatment on the Properties of Petroleum Paraffin Solutions in n-Decane and on the Structural-Group Composition of Precipitated Resins. *Petroleomika = Petroleomics*. 2023;3(1):121–130 (in Russ.). <https://doi.org/10.53392/27823857-2023-3-1-121>, <https://www.elibrary.ru/owmbpq>]
59. Beshagina E.V., Yudina N.V., Loskutova Yu.V. Crystallization of petroleum paraffins in the presence of surfactants. *Ehlektronnyi nauchnyi zhurnal Neftegazovoe delo = The Network Journal Oil and Gas Business*. 2007;2:26 (in Russ.). <https://www.elibrary.ru/rpfbid>, https://ogbus.ru/files/ogbus/authors/Beshagina/Beshagina_1.pdf
60. Evdokimov I.N., Losev A.P., Mogilnichenko M.A., Evdokimov I.N. The effect of paraffin content on the dispersed structure of hydrocarbon fluids at reduced temperatures. *Burenie i nefi' = Drilling and Oil*. 2018;9:20–23 (in Russ.). <https://www.elibrary.ru/uzhvf1>, https://burneft.ru/archive/issues/detail.php?ELEMENT_ID=62555&ysclid=me2ijeju7190152991

52. Зубарев Д.А., Волкова Г.И. Влияние ультразвука на состав осадков и рафинатов высокопарафинистой нефти. В сб.: *Химия нефти и газа: Материалы XIII Международной конференции*. Томск: Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН; 2024. С. 131–132. <https://elibrary.ru/rhavuyh>
53. Волкова Г.И., Морозова А.В. Структурные преобразования асфальтенов битума после ультразвуковой обработки. *Химия твердого топлива*. 2022;2:51–55. <https://elibrary.ru/woyduz>
54. Иванов А.А., Савельева А.В., Юдина Н.В., Ломовский О.И. Изменение состава и свойств липидов торфов при механохимической обработке. *Журн. прикладной химии*. 2005;78(3):512–516. <https://elibrary.ru/hrzvez>
55. Кухарева Е.В., Лоскутова Ю.В., Юдина Н.В. Влияние магнитного поля на структурно-реологические характеристики смолистых нефтей и их эмульсий. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2023;31(1):110–117. <https://doi.org/10.15372/ChUR2023445>
56. Лоскутова Ю.В., Юдина Н.В., Лукьянец А.В. Антиоксидантная активность асфальтеновых и смолистых компонентов в магнитном поле. *Химия твердого топлива*. 2024;2:16–22. <https://doi.org/10.31857/S0023117724020044>
57. Лоскутова Ю.В., Сизова Н.В., Юдина Н.В. Влияние волнового воздействия на антиоксидантную активность смол и асфальтенов тяжелой высоковязкой нефти. *Петролеомика*. 2024;4(1):42–50. <https://doi.org/10.53392/27823857-2024-4-1-42>, <https://elibrary.ru/bblh0g>
58. Алимбекова С.Р. Концепция эксплуатации месторождения с применением электромагнитной технологии предотвращения солеотложений. *Нефть. Газ. Новации*. 2025;1:50–61. <https://elibrary.ru/uiaeml>
59. Алимбекова С.Р., Ишмуратов Ф.Г., Алимбеков Р.И. Изучение влияния постоянного магнитного и электромагнитного полей на образование кристаллов двуводного сульфата кальция. В сб.: *Нефтепромысловая химия: XI Международная научно-практическая конференция: тезисы докладов*, Москва, 27–28 июня 2024. Москва: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина; 2024. С. 205–206. <https://elibrary.ru/bslrcy>
60. Salnikova T.V., Tumanyan B.P., Pivovarova N.A., Vlasova G.V., Kozyrev O.N., Kolosov V.M. Deposit formation in equipment for the petroleum and natural gas industry. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2022;58(3):493–501. <https://doi.org/10.1007/s10553-022-01413-4>
61. Пивоварова Н.А., Гражданцева А.С., Власова Г.В., Колосов В.М., Сальникова Т.В. Волновые технологии подготовки углеводородного сырья к первичной переработке. *Нефть. Газ. Новации*. 2018;5:19–23. <https://elibrary.ru/xrovwx>
62. Пивоварова Н.А., Байрамова Ю.Ш., Власова Г.В. Улучшение свойств судового топлива ультразвуковой обработкой. *Вестник государственного университета морского и речного флота им. адмирала С.О. Макарова*. 2021;13(6):842–848. <https://doi.org/10.21821/2309-5180-2021-13-6-842-848>
63. Пивоварова Н.А., Дорохов А.Ф., Велес Парра Р. Технология магнитной обработки топлив для дизелей рыбопромысловых и транспортных судов. *Вестник государственного университета морского и речного флота им. адмирала С.О. Макарова*. 2019;11(5):941–950. <https://elibrary.ru/ggfkxz>
64. Искалиева С.К., Пивоварова Н.А. Усовершенствование технологии процесса адсорбционной осушки обессеренного газа. *Технологии нефти и газа*. 2010;68(3):13–18. <https://elibrary.ru/mnhzph>
39. Yudina N.V., Prozorova I.V. Depressant and inhibiting additives for reducing the pour point and formation of ASPD. In: *Technologies for the Development of Oil, Gas and Gas Condensate Fields: Collection of abstracts of the 6th Scientific and Technical Conference*. Tomsk, September 19–20, 2023. Tomsk: Tomsk Research and Design Institute of Oil and Gas; 2023. P. 87–90 (in Russ.). <https://www.elibrary.ru/prksxp>
40. Polezhaeva N.I. Miller R.A. Effect of the sizes of bubbles and associates on the atmospheric and vacuum distillation of oil. In: *Actual Problems of Aviation and Cosmonautics: Collection of Materials of the 8th International Scientific and Practical Conference Dedicated to Cosmonautics Day*: in 3 v. Krasnoyarsk, April 11–15, 2022. V. 1. Krasnoyarsk: M.F. Reshetnev Siberian State University of Science and Technology; 2022. P. 391–393 (in Russ.). <https://www.elibrary.ru/tqrggn>
41. Gorshkov D.S. Influence of the sizes of the composite base units on phase changes. In: *Young Scientists in Solving Current Scientific Problems: Proceedings of the All-Russian Scientific and Practical Conference of Students, Postgraduate Students, and Young Scientists*. Krasnoyarsk: May 17, 2018. Krasnoyarsk: M.F. Reshetnev Siberian State University of Science and Technology; 2018. P. 319–321 (in Russ.). <https://www.elibrary.ru/zuzhvm>
42. Pivovarova N.A., Akishina E.S., Vlasova G.V., et al. Mechanism of Hydrogen Sulfide Removal from Heavy Fuel Oil by Wave Treatment. *Pet. Chem.* 2023;63(1):138–144. <https://doi.org/10.1134/s0965544123020111> [Original Russian Text: Pivovarova N.A., Akishina E.S., Vlasova G.V., Pimenov Yu.T. Mechanism of Hydrogen Sulfide Removal from Heavy Fuel Oil by Wave Treatment. *Petroleomika = Petroleomics*. 2023;3(1):153–160 (in Russ.). <https://doi.org/10.53392/27823857-2023-3-1-153>, <https://elibrary.ru/pwmkac>]
43. Nguete R., Sasaki K. Asphaltene behavior at the interface oil-nanofluids: Implications to adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2021;622:126630. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126630>
44. Akhmediyarov A.A., Petrov A.A., Samatov A.A., Rakipov I.T., Varfolomeev M.A., Garifullinova V.I., Grachev A.N. Additivity of combustion heat and viscosity of oil fractions from the Ashalchinskoye field. *Vestnik Tekhnologicheskogo Universiteta = Herald of Technological University*. 2017; 20(1):40–43 (in Russ.).
45. Klassen V.I. *Omagnichivanie vodnykh system (Magnetization of Water Systems)*. Moscow: Khimiya; 1982. 296 p. (In Russ.).
46. Pivovarova N.A. *Magnitnye tekhnologii dobychi i pererabotki uglevodородного syr'ya (Magnetic Technologies for the Extraction and Processing of Hydrocarbon Raw Materials)*. Moscow: Gazprom Ehkspo; 2009, 120 p. (In Russ.).
47. Verkhoviykh A.A. Vakhitova A.K., Elpidinskii A.A. Review of works on the effect of ultrasound on oil systems. *Vestnik Tekhnologicheskogo Universiteta = Herald of Technological University*. 2016;19(8):37–42 (in Russ.). <https://elibrary.ru/vvrihp>
48. Shiyi Lv., Peng S., Zhang R., et al. Viscosity Reduction of Heavy Oil by Ultrasonic. *Pet. Chem.* 2020;60(9):998–1002. <https://doi.org/10.1134/S0965544120090194> [Original Russian Text: Shiyi Lv., Peng S., Zhang R., Guo Z., Du W., Zhang J., Chen G. Viscosity Reduction of Heavy Oil by Ultrasonic. *Neftekhimiya*. 2020;60(5):607–611 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0028242120050196>, <https://elibrary.ru/twmhqz>]
49. Khmelev V.N., Barsukov R.V., Tsyganok S.N., Slivin A.N. Development of ultrasonic technologies, development and research of multifunctional and specialized ultrasonic devices. *Polzunovskii Al'manakh*. 2000;3:193–200 (in Russ.). <https://elibrary.ru/unonbx>

65. Адаспаева С.А., Пивоварова Н.А., Рамазанова А.Р., Любименко Э.А. Повышение эффективности процесса селективной очистки деасфальтизата масляного производства с использованием постоянного магнитного поля. *Нефть, газ и бизнес*. 2012;1-2:102–105. <https://elibrary.ru/owdbbsb>
66. Пивоварова Н.А., Абакумова Е.Н., Капизова А.Т., Сальникова Т.В., Динь Т.Ф., Галимзянова Д.К. Оценка эффективности схемы очистки нефтесодержащих вод с применением магнитной обработки. *Научный журнал Российского газового общества*. 2022;36(4):82–93. <https://elibrary.ru/ahrfrid>
67. Пивоварова Н.А., Гибадуллин Р.Ф., Чудиевич Д.А., Саушин А.З., Салмахаев Р.Д. Влияние волновой обработки на пенообразование аминокислотного раствора, содержащего различные примеси. *Технологии нефти и газа*. 2020;128(3):30–36. <https://doi.org/10.32935/1815-2600-2020-128-3-30-36>
68. Лесин В.И. Роль коллоидных частиц в воздействии электромагнитных полей и напряжений сдвига на вязкость и фильтрацию нефти и воды. *Технологии нефти и газа*. 2024;150(1):34–39. <https://doi.org/10.32935/1815-2600-2024-150-1-34-39>
69. Gurbanov H.R., Gasimzade A.V. Study of the combined effect of magnetic field and the addition of new composition on the rheological parameters of high paraffin oil. *Вопросы химии и химической технологии = Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2023;1:11–17. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2023-146-1-11-17>
70. Лоскутова Ю.В., Юдина Н.В., Волкова Г.И. Использование волновых воздействий на стадии подготовки нефти и нефтепродуктов. *Деловой журнал Neftegaz.RU*. 2024;155(11):72–77. <https://www.elibrary.ru/vfpoak>
71. Лоскутова Ю.В., Юдина Н.В. Влияние магнитной обработки на эффективность деэмульгатора при подготовке нефти. В сб.: *Химия нефти и газа: Материалы XIII Международной конференции*. Томск: Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН; 2024. С. 159–160. <https://www.elibrary.ru/axsnkw>
72. Лоскутова Ю.В., Юдина Н.В. Реологическое и коллоидно-структурное поведение высоковязкой нефти и эмульсии после волнового воздействия. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2024;32(1):61–71. <https://doi.org/10.15372/KhUR2024531>, <https://elibrary.ru/dvjyjk>
50. Khmelev V.N. Shalunov A.V., Nesterov V.A. Summation of high-frequency Langevin transducers vibrations for increasing of ultrasonic radiator power. *Ultrasons*. 2021;114:106413. <https://doi.org/10.1016/j.ultras.2021.106413>
51. Khmelev V.N., Slivin A.N., Golykh R.N., Barsukov A.R. Ultrasonic device to increase efficiency technological processes under excessive pressure. *Polzunovskii VESTNIK = Polzunovskiy VESTNIK*. 2025;2:182–186 (in Russ.). <https://doi.org/10.25712/ASTU.2072-8921.2025.02.028>
52. Zubarev D.A., Volkova G.I. Effect of ultrasound on the composition of sediments and raffinates of high-wax oil. In: *Chemistry of Oil and Gas: Proceedings of the 13th International Conference*. Tomsk: V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics SB RAS; 2024. P. 131–132 (in Russ.). <https://elibrary.ru/rhavyh>
53. Volkova G.I., Morozova A.V. Structural transformations of bitumen asphaltenes after ultrasonic treatment. *Solid Fuel Chem.* 2022;56(2):133–137. <https://doi.org/10.3103/S0361521922020112> [Original Russian Text: Volkova G.I., Morozova A.V. Structural transformations of bitumen asphaltenes after ultrasonic treatment. *Khimiya tverdogo topliva*. 2022;2:51–55 (in Russ.). <https://elibrary.ru/woyduz>]
54. Ivanov A.A., Savel'eva A.V., Yudina N.V., et al. Evolution of composition and properties of lipids of peat in mechanochemical treatment. *Russ. J. Appl. Chem.* 2005;78(3):506–510. <https://doi.org/10.1007/s11167-005-0328-6> [Original Russian Text: Ivanov A.A., Savel'eva A.V., Yudina N.V., Lomovskii O.I. Evolution of composition and properties of lipids of peat in mechanochemical treatment. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 2005;78(3):512–516 (in Russ.). <https://elibrary.ru/hrzvez>]
55. Kukhareva E.V., Loskutova Yu.V., Yudina N.V. Magnetic Field Effect on the Structural and Rheological Characteristics of Resinous Oils and Their Emulsions. *Chemistry for Sustainable Development*. 2023;31(1):108–114. <https://doi.org/10.15372/CSD2023445> [Original Russian Text: Kukhareva E.V., Loskutova Yu.V., Yudina N.V. Magnetic Field Effect on the Structural and Rheological Characteristics of Resinous Oils and Their Emulsions. *Khimiya v interesakh ustoichivogo razvitiya*. 2023;31(1):110–117 (in Russ.). <https://doi.org/10.15372/KhUR2023445>]
56. Loskutova Yu.V., Yudina N.V., Lukyanets A.V. Antioxidant Activity of Asphaltene and Resinous Components in a Magnetic Field. *Solid Fuel Chem.* 2024;58(2):97–102. <https://doi.org/10.3103/S0361521924020071> [Original Russian Text: Loskutova Yu.V., Yudina N.V., Lukyanets A.V. Antioxidant Activity of Asphaltene and Resinous Components in a Magnetic Field. *Khimiya tverdogo topliva*. 2024;2:16–22. <https://doi.org/10.31857/S0023117724020044>]
57. Loskutova Yu.V., Sizova N.V., Yudina N.V. Effect of wave treatment on the antioxidant activity of resins and asphaltenes of heavy high-viscosity crude oil. *Pet. Chem.* 2024;64(5):548–556. <https://doi.org/10.1134/S0965544124040017> [Original Russian Text: Loskutova Yu.V., Sizova N.V., Yudina N.V. Effect of wave treatment on the antioxidant activity of resins and asphaltenes of heavy high-viscosity crude oil. *Petroleomika = Petroleomics*. 2024;4(1):42–50 (in Russ.). <https://doi.org/10.53392/27823857-2024-4-1-42>, <https://elibrary.ru/bblhog>]
58. Alimbekova S.R. Concept of oil field exploitation using electromagnetic technology for scale prevention. *Neft'. Gaz. Novatsii*. 2025;1:50–61 (in Russ.). <https://elibrary.ru/uiaeml>

59. Alimbekova S.R., Ishmuratov F.G., Alimbekov R.I. Study of the influence of constant magnetic and electromagnetic fields on the formation of calcium sulfate dihydrate crystals. In: *Oilfield Chemistry: 11th International Scientific and Practical Conference: Abstracts of Reports*. Moscow, June 27–28, 2024. Moscow: Gubkin Russian State University of Oil and Gas; 2024. P. 205–206 (in Russ.). <https://elibrary.ru/bslcry>
60. Salnikova T.V., Tumanyan B.P., Pivovarova N.A., Vlasova G.V., Kozyrev O.N., Kolosov V.M. Deposit formation in equipment for the petroleum and natural gas industry. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2022;58(3): 493–501. <https://doi.org/10.1007/s10553-022-01413-4>
61. Pivovarova N.A., Grazhdantseva A.S., Vlasova G.V., Kolosov V.M., Sal'nikova T.V. Wave technologies for preparing hydrocarbon raw materials for primary processing. *Neft'. Gaz. Novatsii*. 2018;5:19–23 (in Russ.). <https://elibrary.ru/xrovwx>
62. Pivovarova N.A., Bayramova Yu.Sh., Vlasova G.V. Improving the properties of marine fuel by ultrasonic treatment. *Vestnik Gosudarstvennogo Universiteta Morskogo i Rechnogo Flota im. Admirala S.O. Makarova*. 2021;13(6):842–848 (in Russ.). <https://doi.org/10.21821/2309-5180-2021-13-6-842-848>
63. Pivovarova N.A., Dorokhov A.F., Velez Parra R. Technology of fuels magnetic processing for diesel engines of fishing and transport vessels. *Vestnik Gosudarstvennogo Universiteta Morskogo i Rechnogo Flota im. Admirala S.O. Makarova*. 2019;11(5):941–950 (in Russ.). <https://elibrary.ru/ggfkxz>
64. Iskalieva S.K., Pivovarova N.A. Sweetened gas adsorption drying technology improvement. *Tekhnologii nefi i gaza = Oil and Gas Technologies*. 2010;68(3):13–18 (in Russ.). <https://elibrary.ru/mnhzph>
65. Adapayeva S.A., Pivovarova N.A., Ramazanova A.R., Lyubimenko E.A. Improving the efficiency of the selective cleaning process of oil production deasphalted oil using a constant magnetic field. *Neft', Gaz i Biznes*. 2012;1-2: 102–105 (in Russ.). <https://elibrary.ru/owdbsb>
66. Pivovarova N.A., Abakumova E.N., Kapizova A.T., Sal'nikova T.V., Dinh T.Ph., Galimzyanova D.K. Evaluation of the effectiveness of the oil-containing waters treatment scheme using magnetic treatment. *Nauchnyi zhurnal Rossiiskogo gazovogo obshchestva = Sci. J. Russian Gas Soc*. 2022;36(4):82–93 (in Russ.). <https://elibrary.ru/ahrhfd>
67. Pivovarova N.A., Gibadullin R.F., Chudievich D.A., Saushin A.Z., Salmakhaev R.D. Effect of wave processing on foaming of amine solution containing various impurities. *Tekhnologii nefi i gaza = Oil and Gas Technologies*. 2020;128(3):30–36 (in Russ.). <https://doi.org/10.32935/1815-2600-2020-128-3-30-36>
68. Lesin V.I. The role of colloidal particles in the effect of electromagnetic fields and shear stresses on the viscosity and filtration of oil and water. *Tekhnologii nefi i gaza = Oil and Gas Technologies*. 2024;150(1):34–39 (in Russ.). <https://doi.org/10.32935/1815-2600-2024-150-1-34-39>
69. Gurbanov H.R., Gasimzade A.V. Study of the combined effect of magnetic field and the addition of new composition on the rheological parameters of high paraffin oil. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii = Issues of Chemistry and Chemical Technology*. 2023;1:11–17. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2023-146-1-11-17>
70. Loskutova Yu.V., Yudina N.V., Volkova G.I. Using wave effects at the stage of oil and oil products preparation. *Delovoi zhurnal Neftegaz.RU = Business Magazine Neftegaz.RU*. 2024;155(11):72–77 (in Russ.). <https://www.elibrary.ru/vfpoak>
71. Loskutova Yu.V., Yudina N.V. Effect of magnetic treatment on the efficiency of demulsifier in oil preparation. In: *Chemistry of Oil and Gas: Proceedings of the 13th International Conference*. Tomsk: V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics SB RAS; 2024. P. 159–160 (in Russ.). <https://www.elibrary.ru/axsnkw>

72. Loskutova Yu.V., Yudina N.V. Rheological and Colloid-Structural Behaviour of High-Viscosity Crude Oil and Emulsion after Wave Action. *Chemistry for Sustainable Development*. 2024;32(1):59–69. <https://doi.org/10.15372/CSD2024531>
[Original Russian Text: Loskutova Yu.V., Yudina N.V. Rheological and Colloid-Structural Behaviour of High-Viscosity Crude Oil and Emulsion after Wave Action. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*. 2024;32(1): 61–71 (in Russ.). <https://doi.org/10.15372/KhUR2024531>, <https://elibrary.ru/dvjyjkj>]

Об авторах

Пивоварова Надежда Анатольевна, д.т.н., профессор кафедры «Химическая технология переработки нефти и газа», ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет» (414056, Россия, Астраханская область, городской округ город Астрахань, г. Астрахань, ул. Татищева, стр. 16/1). E-mail: nadpivov@mail.ru. Scopus Author ID 7003930664, SPIN-код РИНЦ 5096-5935, <https://orcid.org/0000-0001-5486-3141>

About the Authors

Nadezhda A. Pivovarova, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Department of Chemical Technology of Oil and Gas Processing, Astrakhan State Technical University (16/1, Tatischeva ul., Astrakhan urban district, Astrakhan, 414056, Russia). Email: nadpivov@mail.ru. Scopus Author ID 7003930664, RSCI SPIN-code 5096-5935, <https://orcid.org/0000-0001-5486-3141>

Химия и технология лекарственных препаратов
и биологически активных соединений
Chemistry and technology of medicinal compounds
and biologically active substances

УДК 577.1:577.352.3:547.963.32

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2026-21-1-51-72>

EDN WYDPLI



ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ

Ионизируемые липиды как перспективная платформа для создания мРНК-вакцин

С.В. Милагина, П.А. Пучков✉

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

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

Аннотация

Цели. Генная терапия подразумевает введение в организм различных типов терапевтических нуклеиновых кислот для лечения тяжелых наследственных, а также онкологических заболеваний. Кроме того, пандемия COVID-19 показала возможность быстрой разработки и эффективность использования ДНК- и мРНК-вакцин для профилактики вирусных заболеваний. Многочисленные исследования в области генной терапии выявили, что в большинстве случаев успешная доставка нуклеиновых кислот требует наличия специальной системы доставки, защищающей нуклеиновые кислоты от действия внешних и внутренних биологических факторов. Среди различных типов таких инструментов наиболее универсальными и безопасными зарекомендовали себя невирусные системы доставки, такие как катионные липосомы и липидные наночастицы, формируемые из катионных или ионизируемых липидов соответственно. В случае доставки мРНК такие системы обычно называют мРНК-вакцинами. Целью данного обзора являлось обоснование выбора оптимальной структуры липидных компонентов мРНК-вакцин и освещение текущих перспектив их клинического применения.

Результаты. В данном обзоре мы рассмотрели эволюцию структур липидов, начиная с катионных и заканчивая ионизируемыми, как основных компонентов систем доставки мРНК. Кроме того, показана необходимость использования в составе мРНК-вакцин других типов липидов, проведен обзор клинических испытаний мРНК-вакцин против вирусных и онкологических заболеваний, даны рекомендации по дизайну оптимальной структуры катионных и ионизируемых липидов.

Выводы. Наиболее перспективными липидами для разработки мРНК-вакцин являются ионизируемые. Они не обладают постоянным положительным зарядом, что снижает их цитотоксичность и нежелательное связывание с компонентами иммунной системы. В целом, мРНК-вакцины могут стать универсальным и эффективным средством лечения различных типов заболеваний, но требуют тщательной оптимизации их состава.

Ключевые слова

генная терапия, мРНК-вакцины, катионные липосомы, липидные наночастицы, катионные липиды, ионизируемые липиды

Поступила: 05.05.2025

Доработана: 05.09.2025

Принята в печать: 14.01.2026

Для цитирования

Милагина С.В., Пучков П.А. Ионизируемые липиды как перспективная платформа для создания мРНК-вакцин. *Тонкие химические технологии*. 2026;21(1):51–72. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2026-21-1-51-72>

REVIEW ARTICLE

Ionizable lipids as a promising platform for creating mRNA vaccines

Svetlana V. Milagina, Pavel A. Puchkov✉

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

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

Abstract

Objectives. Gene therapy involves the administration of various types of therapeutic nucleic acids into the organism, in order to treat severe hereditary diseases, as well as cancer. Furthermore, the COVID-19 pandemic demonstrated the possibility of rapid development and the effectiveness of both DNA and mRNA vaccines for the prevention of viral diseases. Numerous studies in the field of gene therapy have revealed that in most cases successful delivery of nucleic acids requires a special delivery system which protects nucleic acids from the effects of external and internal biological factors. Among the various types of such tools, non-viral delivery systems have proven to be the most versatile and safe ones. In the case of mRNA delivery, such systems are usually called mRNA vaccines, consisting of cationic or ionizable lipids. The purpose of this review is to justify the choice of the optimal structure of lipid components of mRNA vaccines and highlight the current prospects for their clinical use.

Results. In this review, we have considered the evolution of lipid structures, from cationic to ionizable, as the main components of mRNA delivery systems. Furthermore, the study demonstrated the necessity to use other types of lipids in mRNA vaccines. It also presents a review of clinical trials of mRNA vaccines against viral and oncological diseases, and provides recommendations for the design of the optimal structure of both cationic and ionizable lipids.

Conclusions. The most promising lipids for the development of mRNA vaccines are ionizable. They do not have a permanent positive charge which reduces their cytotoxicity and undesirable binding to components of the immune system. In general, mRNA vaccines can be universal and effective means for treating various types of diseases. However, their composition needs to be carefully optimized.

Keywords

gene therapy, mRNA vaccines, cationic liposomes, lipid nanoparticles, cationic lipids, ionizable lipids

Submitted: 05.05.2025

Revised: 05.09.2025

Accepted: 14.01.2026

For citation

Milagina S.V., Puchkov P.A. Ionizable lipids as a promising platform for creating mRNA vaccines. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2026;21(1):51–72. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2026-21-1-51-72>

ВВЕДЕНИЕ

Первые клинические применения генотерапевтических подходов показали, что генная терапия обладает огромным потенциалом для лечения тяжелых заболеваний [1, 2], в том числе наследственных и опухолевых, но и несет в себе потенциальные риски¹. В качестве терапевтических агентов в генной терапии используются различные типы нуклеиновых кислот (НК): плазмидные ДНК (пДНК) и матричные РНК (мРНК) обеспечивают экспрессию отсутствующего в организме белка, в то время как малые интерферирующие РНК (миРНК) и антисмысловые

олигонуклеотиды блокируют экспрессию нежелательных белков [3]. Отдельное место занимают технологии CRISPR-Cas — наиболее перспективный на сегодняшний день инструмент непосредственного редактирования генома [4].

Независимо от типа терапевтические НК неспособны самостоятельно преодолеть биологические барьеры организма, например белки плазмы крови, нуклеазы, клеточные мембраны и другие [5]. Для компактизации и защиты НК на пути к месту терапевтического действия необходимо использовать специальные системы доставки. Их можно разделить на два типа. Первые — вирусные — обладают

¹ The Biotech Death of Jesse Gelsinger. The New York Times. <https://www.nytimes.com/1999/11/28/magazine/the-biotech-death-of-jesse-gelsinger.html>. Дата обращения 23.11.2025 г. / Accessed November 23, 2025.

высокой эффективностью доставки НК, однако, несмотря на достигнутый прогресс в конструировании вирусных частиц, они обладают высокой иммуногенностью, токсичностью и потенциальной мутагенностью [6]. Менее эффективными, но более безопасными являются невирусные системы доставки НК, формируемые на основе липидов [7], полимеров [8, 9] или неорганических материалов [10].

Развитие генной терапии, повышение ее эффективности и безопасности сделало возможным одобрение к применению ряда генотерапевтических препаратов, однако массово генная терапия стала использоваться только во время пандемии COVID-19 в качестве вакцин нового поколения. Наиболее известны российская ДНК-вакцина Спутник V [11] и западные мРНК-вакцины *Pfizer/BioNTech* (США/Германия) [12] и *Moderna* (США) [13]. После этого начался настоящий бум исследований и разработок мРНК-вакцин не только от вирусных инфекций, но и против рака. В отличие от пДНК, мРНК легче доставлять в клетки, поскольку для наступления терапевтического действия ей не нужно проникать в ядро, а достаточно проникнуть в цитозоль клетки.

В данном обзоре будут рассмотрены преимущества и недостатки использования различных липидов в качестве компонентов мРНК-вакцин, включая структуру и свойства указанных соединений. Кроме того, упомянуты особенности создания готовой вакцины, текущие клинические испытания, а также перспективы дальнейшего развития мРНК-технологии.

ЭВОЛЮЦИЯ ЛИПИДНЫХ СТРУКТУР

На смену вакцинам, в основе которых лежат инактивированные вирусные частицы, все больше начинают разрабатывать и применять мРНК-вакцины. Их принцип действия основан на обучении организма вырабатывать антитела к вирусам или поврежденным клеткам. В отличие от «обычных» вакцин, мРНК-вакцины имеют ряд преимуществ:

- не вызывают тяжелый иммунный ответ;
- легко модифицируются под мутирующие штаммы или другие заболевания;
- их производство легко масштабируется;
- являются более чистыми (не содержат примесей от микроорганизмов);
- более просты и безопасны в производстве.

Поскольку введение «голой» мРНК в организм неэффективно и не оказывает никакого терапевтического действия, для разработки мРНК-вакцин необходимы специальные системы доставки. Наиболее биосовместимыми и безопасными системами являются наночастицы на основе полимеров или липидов. Так, липидные наночастицы (ЛНЧ) показывают

низкую токсичность и высокую эффективность доставки мРНК в клетки организма, в том числе помогая ей высвободиться в цитозоль клетки. Несмотря на огромное количество разработок и исследований в области систем доставки на основе липидов, не существует единого универсального соединения или состава наночастиц, позволяющего всегда эффективно доставлять различные виды мРНК. Кроме того, на эффективность доставки влияет не только природа соединений, но и их количество и соотношение в составе, а также способ приготовления наночастиц. Так, на основе катионных липидов обычно получают катионные липосомы методом гидратации липидной пленки с последующей обработкой ультразвуком и/или экструзией. Комплексы катионных липосом с НК далее получают простым смешиванием. В случае ионизируемых липидов, как правило, сразу получают готовые ЛНЧ смешиванием липида с НК с использованием микрофлюидных технологий [3].

Существует три типа липидов, наиболее часто используемых для конструирования липосом: катионные или ионизируемые, отвечающие за упаковку и доставку НК; липиды-хелперы, помогающие высвободить НК внутрь клетки; ПЭГ-липиды (производные полиэтиленгликоля), которые защищают частицу по пути в клетку от взаимодействия с белками крови.

Катионные и ионизируемые липиды состоят из четырех частей: гидрофильной части, обычно представленной аминами; гидрофобной части, в том числе спейсера, которые могут включать в себя как алкильные группы, так и различные производные стероидов; а также линкера, соединяющего два домена и влияющего на биосовместимость [14].

Катионные липиды (рис. 1), такие как классические DOTMA (*N*-[1-(2,3-диолеилокси)пропил]-*N,N,N*-триметиламмоний хлорид), DOTAP (*N*-[1-(2,3-диолеилокси)пропил]-*N,N,N*-триметиламмоний хлорид), DOSPA (*N*-(2-(2,5-бис((3-аминопропил)амино)пентанамидо)этил)-*N,N*-диметил-2,3-диолеилоксипропан-1-аминий пентагидрохлорид) и EDOPC (2-(2,3-бис(олеилоксипропокси-этоксифосфорил)оксиэтил)триметилазаниум), сохраняют положительный заряд, не зависящий от pH, поскольку содержат четвертичную аммониевую группу в полярной части молекулы. Первыми катионными липидами, способными эффективно доставлять мРНК, стали DOTMA и его аналог DOTAP. На их основе было разработано несколько мРНК-вакцин. Так, комплексы мРНК и липосом на основе DOTMA и липида-хелпера DOPE (1,2-диолеил-*sn*-глицеро-3-фосфатидилэтаноламин, рис. 2) обеспечивали доставку в дендритные клетки, тем самым индуцировав антиген-специфический адаптивный иммунный ответ и ассоциированный

врожденный иммунный ответ при иммуногенной терапии рака [15]. Позднее в США была начата I фаза клинических испытаний препарата на основе DOTAP и мРНК против глиобластомы [16]. В 2019 г. с использованием DOTAP была разработана мРНК-вакцина против ВИЧ, прошедшая доклинические испытания. В ее состав вошли также DSPC (1,2-дистеароил-*sn*-глицеро-3-фосфатидилхолин), DSPE-PEG₂₀₀₀ (ПЭГилированный 1,2-дистеароил-*sn*-глицеро-3-фосфоэтаноламин), холестерин (рис. 2) [17]. В 2021 г. комплексы на основе DOTAP с DOPE показали хорошую эффективность мРНК-вакцины для лечения аутоиммунного энцефаломиелита [18]. Наночастицы на основе катионных липидов показали большие перспективы применения для мРНК-вакцин не только из-за своей способности упаковывать молекулы мРНК, но и благодаря возможности вызывать врожденный иммунный ответ, действуя таким образом в качестве иммунных адъювантов

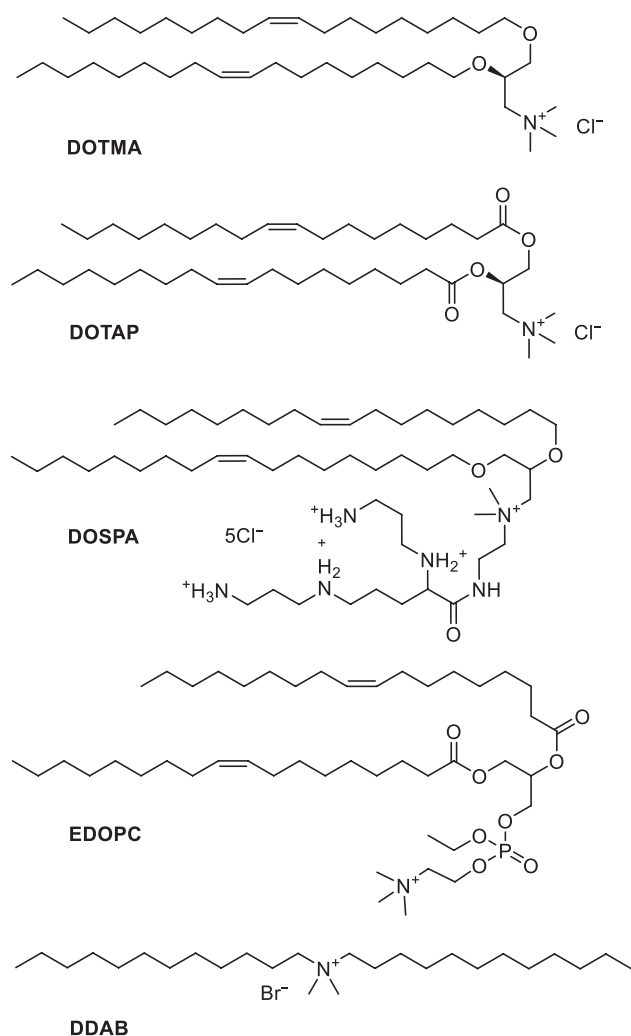


Рис. 1. Катионные липиды с четвертичными аммониевыми группами

Fig. 1. Cationic lipids with quaternary ammonium groups

для повышения иммуногенности [19]. Например, DDAB (дидодецилдиметиламмоний бромид), будучи катионным липидом, способен стимулировать иммунный ответ, активируя макрофаги и связываясь с антигенами [20].

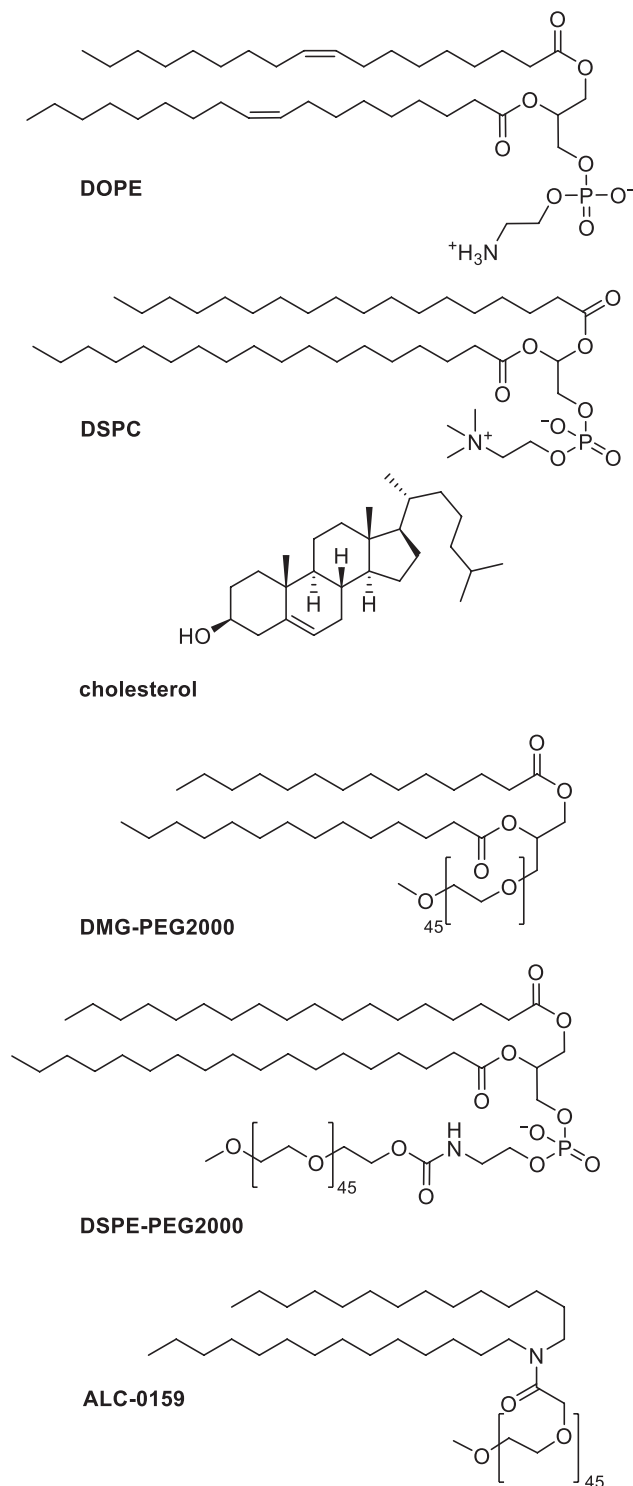


Рис. 2. Дополнительные компоненты липосомальных композиций

Fig. 2. Additional components of liposomal compositions

Позднее, под руководством М.А. Маслова был разработан ряд катионных амфифилов на основе полиаминов. В качестве катионного домена использовался спермин или триэтилентетрамин. Изменяя дизайн структур, было проведено исследование влияния структурных частей на эффективность трансфекции. Таким образом, были отобраны лидерные соединения — катионные амфифилы 2X3 (1,26-бис(холест-5-ен-3β-илоксикарбониламино)-7,11,16,20-тетразагексакозан тетрагидрохлорид) и 2X7 (1,30-бис(холест-5-ен-3β-илоксикарбониламино)-9,13,18,22-тетраза-3,6,25,28-тетраоксатри-аконтан тетрагидрохлорид) (рис. 3). При доставке мРНК в условиях *in vitro* и *in vivo* они превосходили по эффективности коммерчески доступные аналоги [21].

Однако до сих пор существует проблема цитотоксичности катионных липидов из-за наличия постоянного положительного заряда. Для расширения применения невирусных векторов на основе ЛНЧ в качестве систем доставки мРНК были разработаны катионные липиды второго поколения — ионизируемые. Они содержат третичные атомы азота или другие функциональные группы, которые могут приобретать положительный заряд за счет изменения pH. Поскольку pH в эндосоме составляет около 4–5, в ней происходит протонирование ионизируемого липида, что способствует нарушению стабильности мембраны и облегчает высвобождение мРНК до начала лизосомальной деградации. При этом константа кислотной диссоциации (pK_a) липида должна находиться в диапазоне 4.5–7.0. Путем изменения структурных доменов катионных липидов были разработаны биосовместимые препараты, среди которых наилучший результат показали липиды с pK_a в диапазоне от 6.2 до 6.4 [22, 23], поэтому ионизируемые липиды не несут постоянного положительного заряда и обладают меньшей цитотоксичностью по сравнению с катионными. С другой стороны, отсутствие постоянного заряда снижает и эффективность взаимодействия ЛНЧ с целевыми клетками.

Переходным этапом от катионных липидов к ионизируемым стали липиды DOGS (диоктадециламидо-глицилспермин), MVL5 (N^1 -[2-((1S)-1-[(3-аминопропил)амино]-4-[ди(3-аминопропил)амино]бутилкарбоксамидо)этио]-3,4-ди[олеилокси]-бензамид), DC-Chol (холестерил *N*-(2-диметиламиноэтил)карбамат) и GL67 (N^4 -холестерил-спермин гидрохлорид) (рис. 4). Первоначально они разрабатывались для доставки ДНК, но позже некоторые из них также были исследованы для мРНК-терапии и показали перспективные результаты. Neuyes и его коллеги синтезировали DODMA (1,2-диолеилокси-3-диметиламинопропан) путем модификации DOTMA (1,2-ди-*O*-октадецил-3-триметиламмоний пропан) и дальнейшего замещения олеильных хвостов линолеильными цепями

с образованием DLinDMA (1,2-линолеилокси-*N,N*-диметил-3-аминопропан) (рис. 5), а затем сравнили влияние различных степеней насыщения на способность к подавлению генов [24]. ЛНЧ на основе DLinDMA лучше своих аналогов доставляли мРНК и мРНК. Например, после доставки мРНК, направленной на усиление экспрессии в ретиальном пигменте эпителия, было отмечено улучшение состояния при моногенном дегенеративном заболевании сетчатки на фоне ретиального пигмента эпителия. Он также показал обнадеживающие результаты в препаратах на основе мРНК против муковисцидоза, болезни Крона и атаксии Фридриха [25, 26]. В другом исследовании DLinDMA продемонстрировал более высокую способность по сравнению с DODMA к защитному иммунитету против респираторно-синцитиального вируса *in vivo* [27].

Результаты приведенных выше исследований показали ЛНЧ на основе DLin-DMA и его аналогов (рис. 5) перспективной платформой для создания мРНК-вакцин. Так, замена простых эфирных связей в DLin-DMA на ортоэфирный линкер позволила получить липид DLin-KC2-DMA (2,2-дилинолеил-4-диметиламино-этил-[1,3]-диоксолан) со значениями pK_a от 6.2 до 6.7, который в условиях *in vivo* превосходил по эффективности доставки мРНК свой предшественник

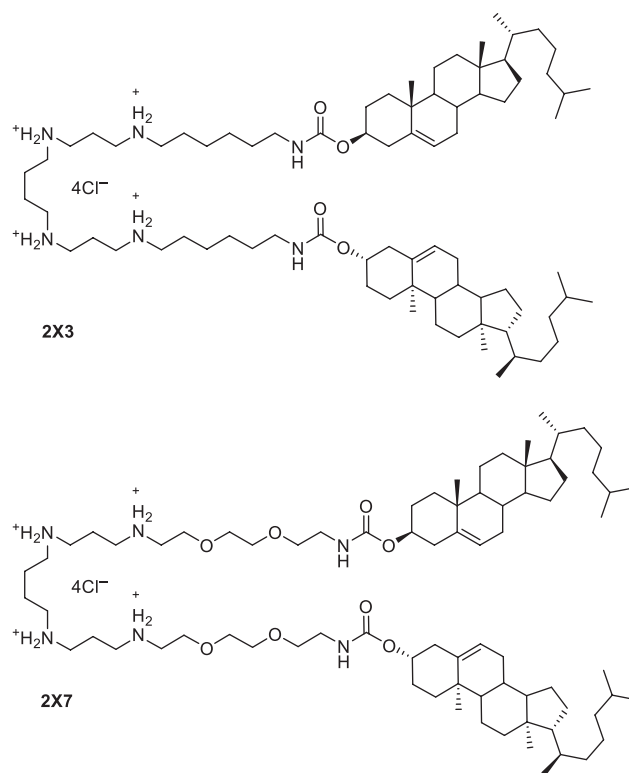


Рис. 3. Димерные поликатионные липиды
Fig. 3. Dimeric polycationic lipids

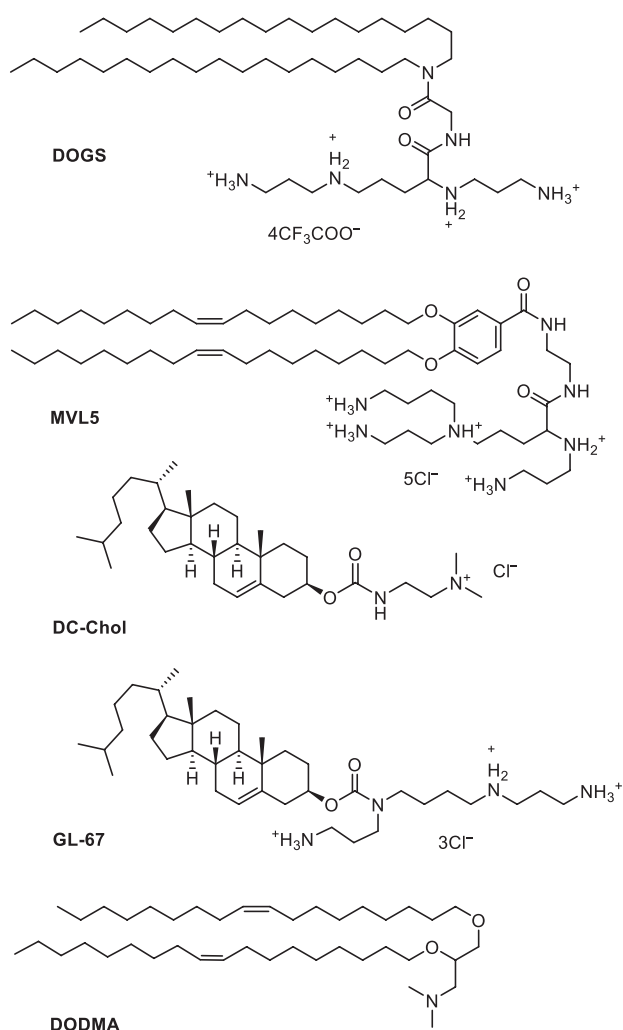


Рис. 4. Поликатионные липиды

Fig. 4. Polycationic lipids

DLin-DMA [28]. Данный липид стал основным компонентом английской мРНК-вакцины «COVAC1» против COVID-19. В ее состав вошли также DSPC, холестерин и ALC-0159 (рис. 2). Однако первая фаза клинических испытаний показала провальные результаты: иммунный ответ практически не вырабатывался [29].

При дальнейшей модификации линкерной группы на сложноэфирную был разработан липид DLin-MC3-DMA (дилинолеил-метил-4-диметиламинобутират) (рис. 5). Он лег в основу разрешенного к применению на территории Европейского союза и США препарата ONPATPRO® (patisiran компании Patisiran, США) для лечения наследственной амилоидной полинейропатии (ATTR) путем доставки миРНК [30]. Препарат не лишен побочных эффектов, для предотвращения которых необходимо заранее дополнительно вводить иммуносупрессор, антигистаминные и другие средства [30]. Позже было показано, что этот ионизируемый липид эффективен

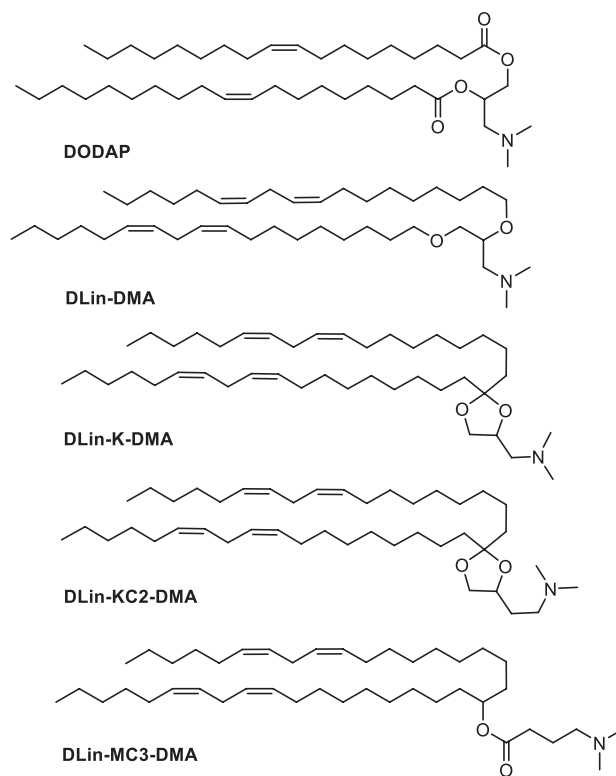


Рис. 5. Ионизируемые липиды-аналоги DODAP

Fig. 5. Ionizable lipids-analogues of DODAP

для комбинированной доставки мРНК вместе с миРНК [27]. Он также показал высокую эффективность в мРНК-вакцине от лихорадки Денге [31]. В 2017 г. Были проведены клинические испытания мРНК-вакцины против АТТР. Поскольку исследования доказали ее эффективность и безопасность для применения с минимальными побочными эффектами, в последствии, через 2 года она была одобрена U.S. Food and Drug Administration (FDA) (Управление по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов США). DLin-MC3-DMA послужил важным предшественником и отправной точкой для разработки биоразлагаемых сложноэфирных ионизируемых липидов, позволяющих снизить цитотоксичность и увеличить эффективность доставки мРНК [32].

При изменении положения сложноэфирной связи было обнаружено соединение-лидер — липид L319 [33]. Аналогично, биоразлагаемые липиды ATX-100, Lipid 5 [34], Lipid H (SM-102), ALC-0315, Acuitas A9 [35] и LP-01 (рис. 6) показали улучшенную фармакокинетику для доставки *in vivo* в сравнении с катионными [36]. Было обнаружено, что разветвленные алкильные хвосты могут улучшать высвобождение молекул мРНК в эндосоме. Кроме того, исследования липосом на основе SM-102 помогли выявить взаимосвязь между размером частицы и иммуногенностью у мышей при применении

различных препаратов [37]. Липид SM-102 вошел в состав мРНК-вакцины от COVID-19 компании Moderna. В течение 2020 г. были проведены три фазы клинических испытаний, доказавших высокую эффективность препарата (94.1%). При этом, серьезных воспалительных реакций в ответ на вакцинацию не было выявлено. Поэтому FDA одобрило данную композицию для применения. В 2024 г., на основе проведенных клинических испытаний вакцины против COVID-19 компанией Moderna, FDA одобрила применение такого же состава для мРНК-вакцины против респираторно-синцитиального вируса для пожилых людей старше 60 лет, получившей коммерческое название mRESVIA®.

Биоразлагаемые ионизируемые липиды на основе сложных эфиров продемонстрировали более высокую

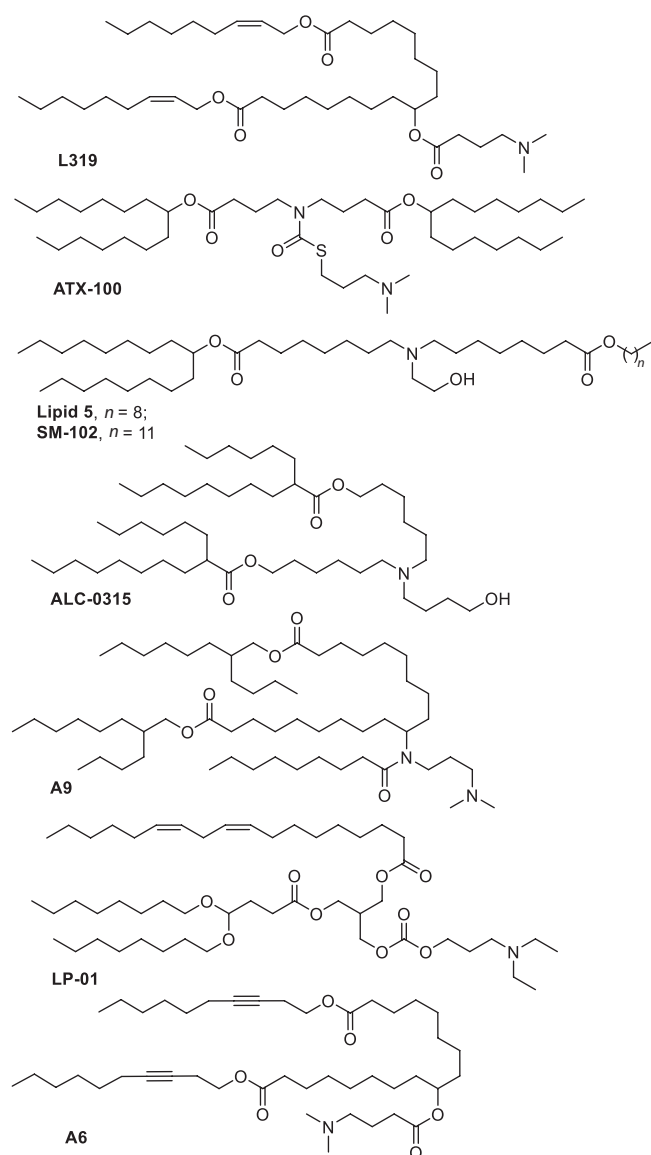


Рис. 6. Ионизируемые липиды с разветвленными хвостами

Fig. 6. Ionizable lipids with branched tails

эффективность в доставке мРНК по сравнению с ионизируемым липидом DLin-MC3-DMA (рис. 5). Было обнаружено, что Lipid 5 обладает в 3 раза более высокой активностью, а липид Acuitas ALC-0315, используемый в мРНК-вакцине Pfizer/BioNTech против COVID-19 [38], обладает в 6 раз более высокой активностью по сравнению с липидом DLin-MC3-DMA при доставке мРНК люциферазы *in vivo*. Липид ALC-0315 стал платформой для доставки мРНК в вакцине против COVID-19. Так, в 2019 г. вакцина Comirnaty®, созданная Pfizer/BioNTech, прошла клинические испытания и в 2021 г. была одобрена FDA для применения, поскольку не имела серьезных побочных эффектов и давала иммунитет в 90% случаев, однако эффективность сохранялась лишь 6 месяцев. В 2023 г., используя аналогичный состав, в научной группе Д.Ю. Логунова была осуществлена доставка антител против ботулотоксина А [39]. В ходе исследований *in vivo* были получены результаты, показывающие перспективность использования такого метода лечения в экстренных случаях ботулизма. В 2024 г. на основе ALC-0315, в сочетании с ALC-0159, DSPC и холестерином, была создана российская мРНК вакцина, комбинированная против гриппа и COVID-19 [40], а также тривалентная против гриппа [41], вызывающая кросс-специфичный гуморальный иммунный ответ. Кроме того, синтезированный под руководством Lei Miao Lipid A6, гидрофобные хвосты которого содержат тройную связь (рис. 6), благодаря своей структуре усиливает высвобождение мРНК из эндосом [42, 43].

В 2019 г. Melissa Lokugamage и ее коллеги из США синтезировали библиотеку различных ионизируемых липидов, среди которых лидерным соединением оказался 7C1, имеющий полимерную структуру на основе этилендиамина и разветвленных гидрофобных хвостов. На его основе были исследованы *in vivo* ЛНЧ различного состава. Наибольшую эффективность доставки мРНК, кодирующей антитело, нацеленное на гемагглютинин, показали ЛНЧ, состоящие из 7C1, сКК-E12, C₁₄PEG₂₀₀₀ и холестерина, что обеспечивало защиту мышей от смертельного заражения вирусом гриппа H1N1 [44].

Известно, что внутри клеток содержатся такие восстановительные ферменты, как глутаредоксин и глутатион [45–47], ферменты тиоредоксинового семейства [48, 49], а также гамма интерферон-индуцируемая лизосомальная тиол-редуктаза (GILT) [50, 51]. При включении в состав ионизируемых липидов дополнительного линкера в виде дисульфидной связи воздействие на нее восстановительных ферментов может снизить цитотоксичность и повысить эффективность трансфекции за счет лучшего высвобождения мРНК в клетке [52].

Так, дисульфидный липид ssPalmE (рис. 8) на основе альфа-токоферола способствовал эффективно-му подавлению роста опухоли [53, 54]. Его аналог ssPalmO-Phe (рис. 8) показал превосходную эффективность доставки мРНК, за счет введения ароматического кольца, облегчающего выход нуклеиновой кислоты из эндосом [35, 53].

Miyabe и ее коллектив использовали pH-чувствительный липид YSK05 (рис. 9) для доставки

адъювантов к вакцинам и выяснили, что он обладает высокой адгезией к клеточной мембране, что увеличивает его эффективность [55]. Его аналог YSK12-C4 на основе алифатического третичного амина (рис. 9) более эффективно обеспечивает нокаут гена в дендритных клетках мыши [56, 57]. Также было обнаружено, что сочетание YSK12-C4 и YSK05 с добавлением PEG₂₀₀₀-DMG и холестерина для формирования липосом, позволяет повысить эффективность доставки мРНК [25].

С помощью липида CL4H6 (рис. 9), имеющего меньшую степень ненасыщенности по сравнению с вышеуказанными соединениями, осуществляли доставку миРНК в гепатоциты, а также в клетки мышей, несущих ген OS-RC-2 [25, 58]. ЛНЧ на основе липида CL4H6 продемонстрировали высокую стабильность в кровообращении, специфичность для опухоли, а также сильное подавление генов в подопытных группах. При доставке мРНК, ЛНЧ на основе данного липида показали наилучшую биосовместимость и высокую эффективность доставки, немного превзойдя липид ALC-0315. Также, в сравнении с ALC-0315 и SM-102, стабильность ЛНЧ с CL4H6 была существенно выше [59].

Другим представителем ионизируемых липидов является 98N12-5 на основе триэтилтетрамина и остатков лауриламиона (рис. 10) [50, 51]. Данный липид показал такую же эффективность трансфекции *in vitro*, как Липофектамин2000; при уменьшении концентрации липида, в отличие от коммерческого трансфектанта, его эффективность оставалась такой же. ЛНЧ, состоящие из 98N12-5, холестерина и ПЭГ-липидов эффективно доставляли различные миРНК и мРНК в условиях *in vivo* [60, 61].

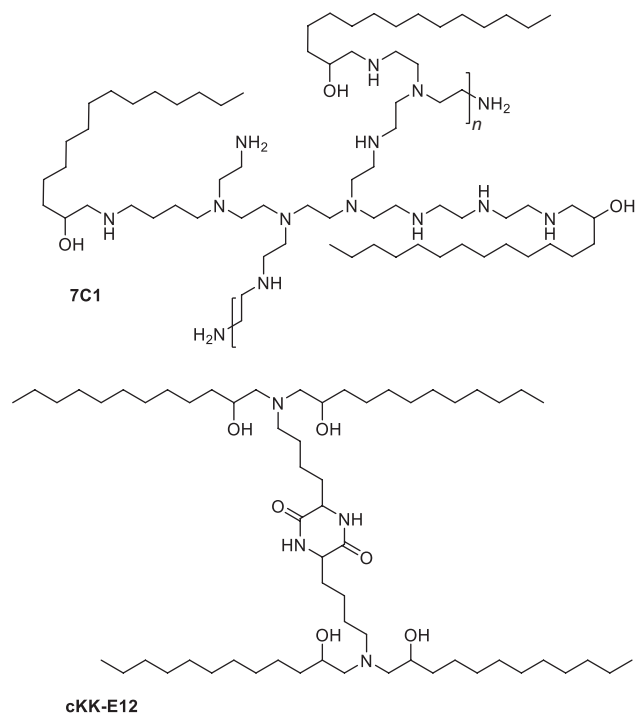


Рис. 7. Ионизируемые липиды 7C1 и cKK-E12

Fig. 7. Ionizable lipids 7C1 and cKK-E12

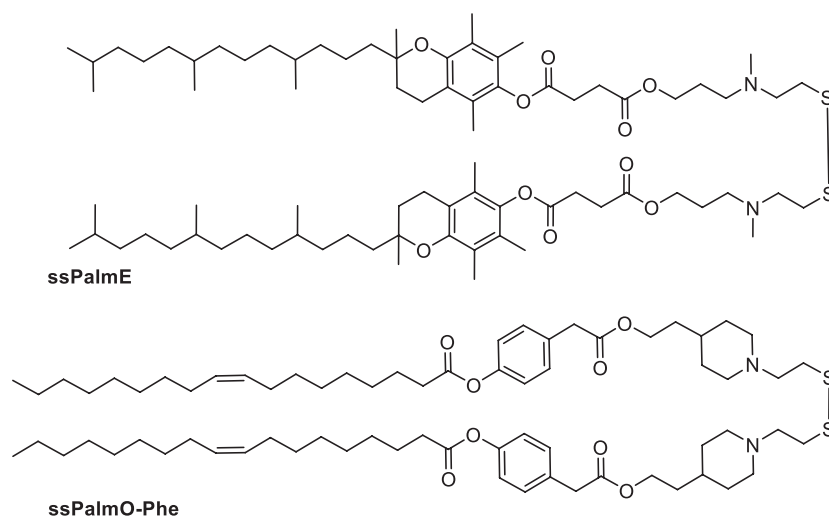


Рис. 8. Дисульфидные ионизируемые липиды

Fig. 8. Disulfide ionizable lipids

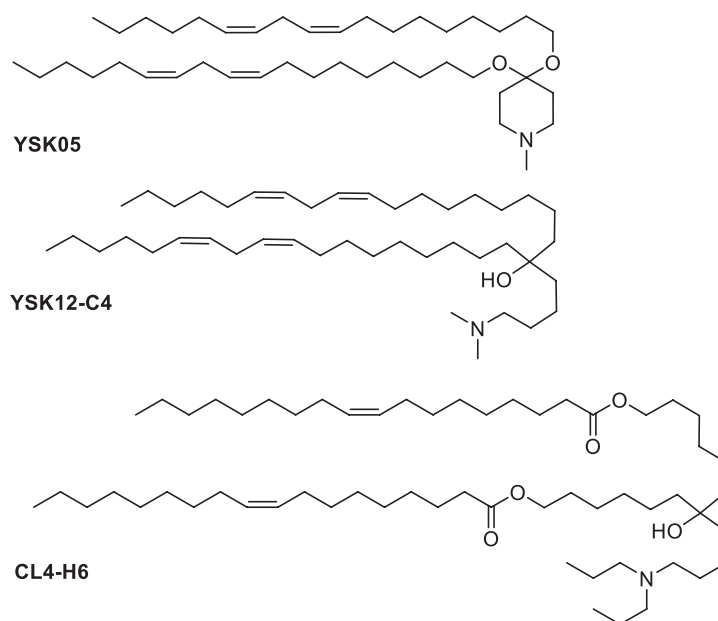


Рис. 9. Ионизируемые липиды с ненасыщенными гидрофобными хвостами

Fig. 9. Ionizable lipids with unsaturated hydrophobic tails

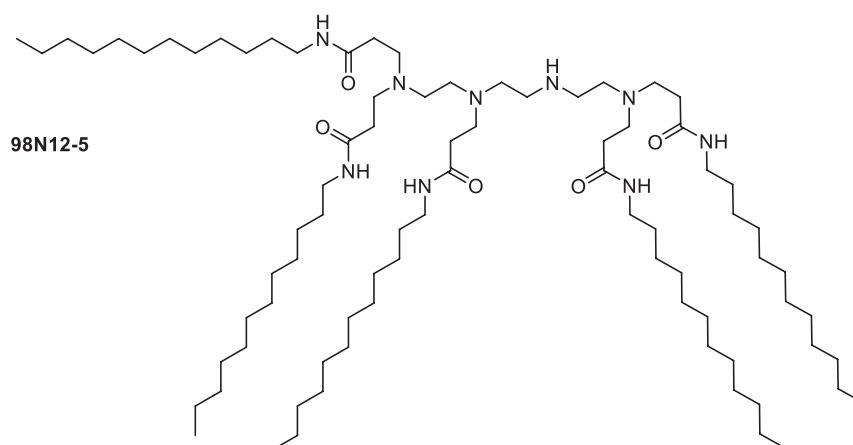


Рис. 10. Ионизируемый липид 98N12-5

Fig. 10. Ionizable lipid 98N12-5

Гидроксированные аналоги липида 98N12-5, в числе которых C12-200 и C14-113 (рис. 11), показали большую эффективность доставки мРНК, а также обеспечивали нацеливание на гепатоциты [62, 63]. Liu с коллегами сообщали, что аналог ранее упомянутых липидов — TT3 — позволяет осуществлять эффективную доставку молекул мРНК, кодирующих CRISPR/Cas9 [64, 65], фактор IX [66] и SARS-CoV-2 [67].

Основываясь на исследованиях 2014 г. [68], Suzuki и его команда синтезировали библиотеку ионизируемых липидов с двумя асимметричными углеводородными хвостами, например, L021 (рис. 12) [69],

а дальнейшая замена циклопропанового фрагмента в гидрофобной части на сложноэфирную связь привела к получению L101 — биоразлагаемого липида (рис. 12), обладающего высокой эффективностью подавления генов в гепатоцитах мыши и быстрым клиренсом [70].

Дальнейшее развитие ионизируемых липидов идет в сторону направленной доставки. Так, целенаправленная доставка вакцин и иммунотерапевтических препаратов к иммунным клеткам, а также к первичным и вторичным лимфоидным органам позволяет избежать побочных эффектов в других клетках и тканях. Например, липиды,

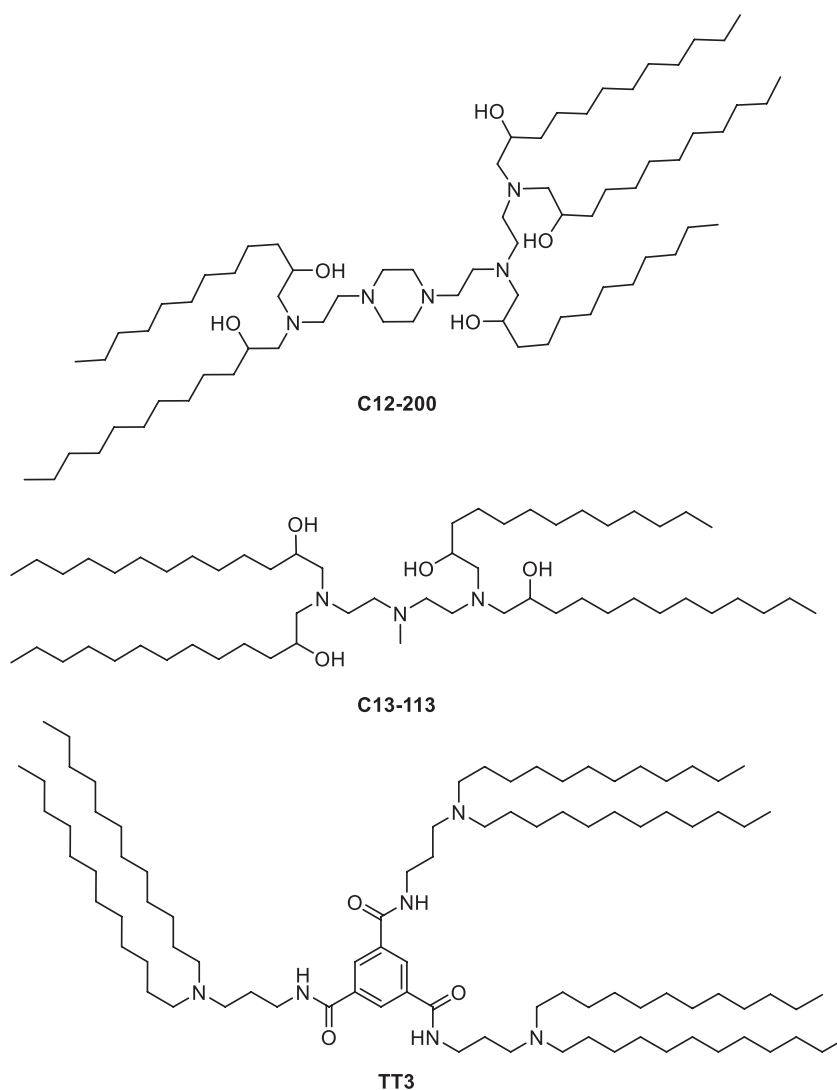


Рис. 11. Симметричные ионизируемые липиды с разветвленными хвостами

Fig. 11. Symmetric ionizable lipids with branched tails

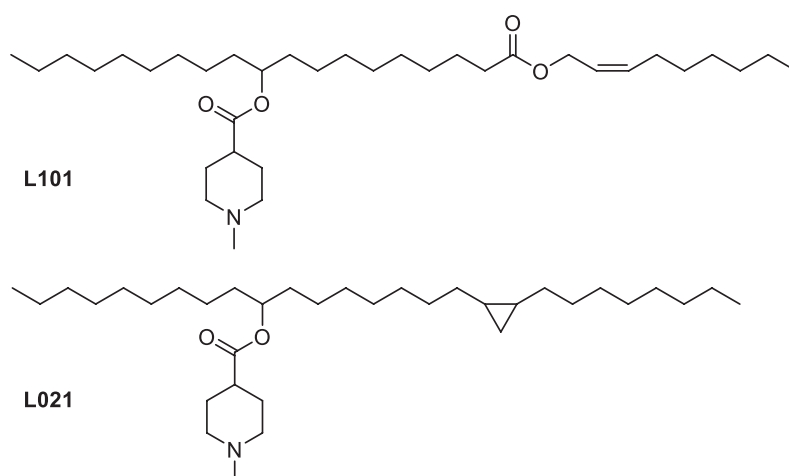


Рис. 12. Ионизируемые липиды на основе метилпиперидина

Fig. 12. Methylpiperidine-based ionizable lipids

содержащие полициклические хвосты и/или циклические имидазольные головные группы, такие как 93-O17S (рис. 13) [71, 72], нацеливаются на Т-клетки. Более того, было продемонстрировано, что наличие циклического амина в полярной части липида A18-Iso5-2DC18 (рис. 13) обеспечивает связывание с белком-стимулятором генов интерферона (STING), что приводит к созреванию дендритных клеток и оказывает противоопухолевое действие за счет иммунной стимуляции [73].

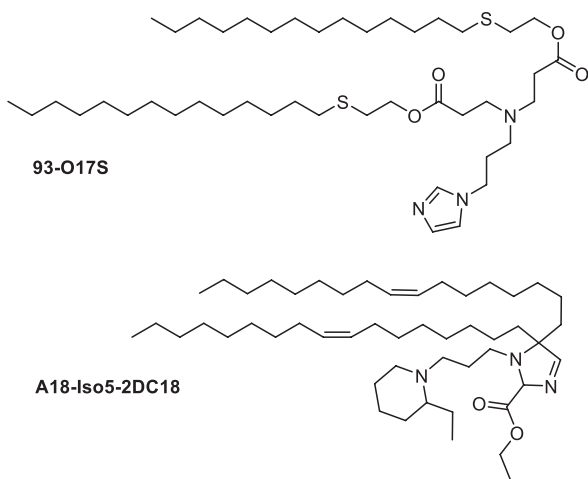


Рис. 13. Имидазол-содержащие липиды

Fig. 13. Imidazole-containing lipids

Генная терапия с использованием ионизируемых липидов также раскрывает перспективы для использования в борьбе с резистентными к лекарствам бактериями. Так, ионизируемые липиды на основе витаминов (рис. 14), обеспечивают доставку мРНК, кодирующей антимикробные пептиды и катепсин В, накопление которого в макрофагах приводит к подавлению роста и развития бактериальной инфекции с резистентностью ко множествам видов антибиотиков. Наиболее эффективными оказались ЛНЧ, полученные из липофильного производного витамина С, в сочетании с DOPE и холестерином, обеспечивающие защиту мышей от бактериально-индуцированного сепсиса [74].

При сравнении катионных и ионизируемых липидов (табл. 1) в качестве основного отличия следует отметить природу их положительного заряда, определяющего преимущества и недостатки двух типов липидов. Постоянный положительный заряд катионных липидов обеспечивает коллоидную стабильность наночастиц и эффективное слияние с мембраной клетки. Однако, пропорционально заряду увеличивается цитотоксичность [44]. В таком ключе использование ионизируемых липидов, не обладающих постоянным зарядом, представляется более безопасным. Важный

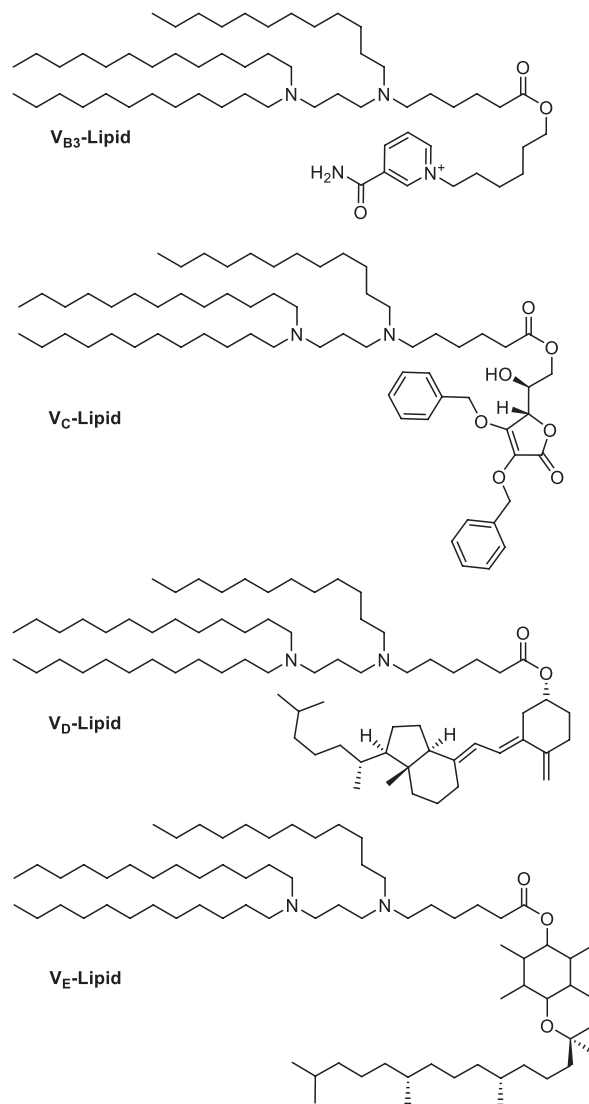


Рис. 14. Ионизируемые липиды на основе витаминов

Fig. 14. Vitamin-based ionizable lipids

аспект заключается в технологии получения готового препарата. Как было сказано выше, основным способом получения ЛНЧ на основе ионизируемых липидов является микрофлюидная технология, которая обеспечивает большую воспроизводимость характеристик наночастиц и легкую возможность автоматизации, но предъявляет строгие требования к растворимости липидов в этаноле, а также повышает капитальные и эксплуатационные затраты [20].

Таким образом, ЛНЧ на основе ионизируемых липидов все активнее используются в качестве систем доставки мРНК. За последние 5 лет наблюдается рост положительных результатов клинических испытаний, что в свою очередь расширяет ряд клинически одобренных препаратов для генной и иммунотерапии различных заболеваний: от устойчивых к лекарствам инфекций до тяжелых орфанных заболеваний [75].

Таблица 1. Сравнение катионных и ионизируемых липидов

Table 1. Comparison of cationic and ionizable lipids

Характеристика Parameter	Катионные липиды Cationic lipids	Ионизируемые липиды Ionizable lipids
Заряд липида Lipid charge	Постоянный положительный Constant positive	Нейтральный, положительный при слабокислом pH Neutral, positive at slightly acidic pH
Коллоидная стабильность Colloidal stability	Высокая High	Средняя Average
Цитотоксичность Cytotoxicity	Высокая High	Низкая Low
Эффективность образования комплексов с терапевтическими НК Efficiency of formation of complexes with therapeutic NA	Высокая High	Высокая, но для комплексообразования требуется слабокислый буфер High, but complexation requires a slightly acidic buffer
Эффективность слияния с мембраной клетки Efficiency cell membrane fusion	Высокая High	Средняя Average
Наиболее часто используемый способ приготовления The most commonly used method of preparation	Метод гидратации липидной пленки Lipid film hydration method	Микрофлюидные технологии Microfluidic technologies
Капитальные и эксплуатационные затраты на формирование наночастиц Capital and operating costs for nanoparticle formation	Низкие Low	Высокие High

КЛИНИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ МРНК-ВАКЦИН

Клинические испытания — это обязательная часть исследований эффективности и безопасности препарата, необходимая для регистрации средства и получения разрешения на его применение в медицинской практике. Существует 4 фазы клинических испытаний [76].

Исследования фазы I, как правило, проводятся на небольшом числе здоровых добровольцев. Для препаратов, обладающих высокой токсичностью и используемых для лечения тяжело или безнадежно больных пациентов, исследования проводятся с участием таких пациентов, например, больных опухолевыми заболеваниями или с синдромом приобретенного иммунодефицита (СПИД). Во время фазы I оцениваются такие показатели, как абсорбция, распределение, метаболизм, экскреция, а также предпочтительная форма применения и безопасный уровень дозировки. Длительность таких исследований варьируется от нескольких недель до нескольких лет.

В фазе II клинических испытаний участвует несколько сотен человек. Важная цель этих исследований — определить уровень дозирования и схему

приема препарата для следующей фазы испытаний. Иногда фазы I и II объединяют, что позволяет сразу определить не только эффективность препарата, но и его безопасные дозы.

Исследования фазы III — это рандомизированные контролируемые исследования с участием большой группы пациентов до нескольких тысяч человек. Цель проведения таких исследований — это подтверждение предварительно оцененных в ходе исследований предыдущих двух фаз безопасности и эффективности препарата. В исследованиях фазы III также может изучаться зависимость эффекта от дозы препарата или влияние препарата при применении у пациентов с заболеваниями разной степени тяжести или в комбинации с другими препаратами.

Последняя фаза клинических исследований — фаза IV, ее также называют фазой пострегистрационных исследований. Ее основной целью является сбор дополнительной информации по безопасности препарата на достаточно большой группе в течение длительного времени.

Доля препаратов, одобренных для применения после клинических испытаний, зависит от требований регистрирующего органа страны и от области

медицины. Самый низкий процент — в онкологии. Самые строгие правила — в США, где FDA допускает к продаже не более 25–30% препаратов, а в последние годы доля одобренных препаратов снижается, поскольку ужесточаются требования к доказательствам их эффективности и безопасности.

Подводя итог сказанному, клинические испытания — это очень сложная и требовательная часть, но все же необходимая для клинического применения препаратов. В связи с этим, препараты, успешно прошедшие их, или отдельные фазы исследований, заслуживают отдельного внимания. В отличие от стандартных лекарств, препараты на основе мРНК и ЛНЧ сложнее проходят клинические исследования, поскольку это две независимые композиции, собранные воедино. И если выясняется, что одна из этих композиций не подтверждает свою эффективность и безопасность в какой-либо фазе, то приходится начинать испытания заново. Поэтому наиболее удобно провести испытания конструкции для доставки лекарственных средств (ЛНЧ, катионные липосомы), а после подтверждения ее эффективности и безопасности приступать к исследованию терапевтической активности нуклеиновых кислот, загруженных в эту конструкцию.

Несмотря на существование огромного количества липидов, показавших отличную эффективность в условиях *in vitro* и даже *in vivo*, лишь немногие из них дошли до клинических испытаний. А достичь успехов после фазы I клинических испытаний удалось лишь исключительным соединениям. Некоторые показали настолько впечатляющие результаты, что участвуют в нескольких испытаниях для мРНК-вакцин против различных заболеваний.

В табл. 2 мы собрали ряд клинических испытаний мРНК-вакцин, в основном, направленных против различных вирусных инфекций и опухолей различного типа. Кроме того, ведутся исследования в отношении ряда бактериальных и паразитарных инфекций, например, малярии.

Среди указанных в таблице мРНК-вакцин некоторые из них находятся на завершающей стадии испытаний. Например, mRNA-1283 (NCT05815498), обновленная вакцина против COVID-19, в настоящее время заканчивает рандомизированное двойное слепое исследование фазы III для оценки безопасности, иммуногенности и относительной эффективности. Предварительные результаты показывают у вакцинированных всех возрастных групп (от 12 лет) более высокий титр антител как против штамма BA.4/5,

так и более ранних штаммов коронавируса по сравнению с уже применяемой мРНК-вакциной mRNA-1273.

Начата фаза III рандомизированного двойного слепого плацебо-контролируемого клинического испытания мРНК-вакцины против норовирусной инфекции (mRNA-1403, NCT06592794). Норовирус вызывает острую кишечную инфекцию и обладает высокой гетерогенностью, поэтому используют поливалентную вакцину против двух основных генетических групп вируса, в которые входит несколько штаммов. Предыдущие фазы исследований продемонстрировали повышение титров НВГА-блокирующих антител на 29-й день после однократной вакцинации, особенно для II генетической группы норовируса. В результате отсечения данных промежуточного анализа не было выявлено опасности использования данной вакцины.

Большим потенциалом обладают мРНК-вакцины для иммунотерапии рака. Доставка мРНК, кодирующей опухолевый антиген, активизирует иммунную систему пациента для борьбы с опухолью. Например, mRNA-4157 в сочетании с пембролизумабом показала высокую иммуногенность против различных видов солидных опухолей [77]. В отношении меланомы и плоскоклеточной карциномы начата фаза III клинических испытаний (NCT05933577).

В основном, состав мРНК-вакцин, проходящих клинические испытания, является закрытым. Самым известным исключением, когда компоненты препарата были раскрыты, являются вакцины *Pfizer/BioNTech* и *Moderna* против COVID-19. В них использовались ионизируемые липиды ALC-0315 и SM-102 соответственно (рис. 6). Липид ALC-0315 также был использован в мРНК-вакцине компании *CureVac* (Германия), которая, как ожидалось, будет обеспечивать более длительный иммунитет по сравнению с *Comirnaty*[®], созданной *Pfizer/BioNTech*. Однако, фаза III клинических испытаний показала крайне низкую эффективность вакцины (47%)². Позднее началась фаза III испытаний другой вакцины против COVID-19 с использованием того же липосомального состава, но с другим дизайном мРНК (NCT04860258). Что касается липида SM-102, известно его использование в разрабатываемых вакцинах против цитомегаловируса (NCT05085366), вируса Зика (NCT04917861), а также против сезонного вируса гриппа (A/H1N1, A/H3N2, B/Victoria и B/Yamagata) для лиц старше 50 лет [78] (NCT05566639, табл. 2).

В 2020 г. завершилась фаза I клинических испытаний мРНК-вакцины против вируса Чикунгунья (CHIKV)

² CureVac Provides Update on Phase 2b/3 Trial of First-Generation COVID-19 Vaccine Candidate, CVnCoV – CureVac n.d. <https://www.curevac.com/en/curevac-provides-update-on-phase-2b-3-trial-of-first-generation-covid-19-vaccine-candidate-cvncov/>. Accessed April 13, 2025.

на основе липида DLin-MC3-DMA (MC3) (рис. 5), разрабатываемой компанией *Moderna* (NCT03325075). Также, ее мРНК-вакцины против вируса Зика и гриппа H10N8 в 2021 г. успешно завершили фазы I клинических испытаний [79, 80]. Вакцина ALN-TTR02 компании *Patisiran* (США) против АТТР в 2024 г. успешно завершила II фазу испытаний (NCT01617967).

Для доставки мРНК в своих вакцинах компания *Arcturus Therapeutics* (США) выбрала липид АТХ-100 (рис. 6). В 2021 г. завершилась фаза II клинических испытаний вакцины против COVID-19 (NCT04480957), а в 2023 г. успешно закончена фаза I испытаний против дефицита орнитин-транскарбамилазы (NCT04442347), а также фаза Ib против муковисцидоза (NCT05712538). В 2024 г. стартовали клинические испытания мРНК-вакцин против гриппа (NCT06602531, фаза I) и муковисцидоза (NCT06747858, фаза II).

В 2023 г. завершилась фаза I клинических испытаний мРНК-вакцины против АТТР. Полученные результаты предварительно показывают ее безопасность и эффективность. Так, доставка с мРНК, а также системы CRISPR-Cas9 (NCT04601051), направленных на транстиретин (ТТР), позволяли достичь 87% эффективность в снижении уровня ТТР в сыворотке крови у пациентов с АТТР [81]. Данный процесс не сопровождался серьезными побочными эффектами, поэтому в скором времени планируется запустить фазу II испытаний [82].

В 2023 г. закончилась фаза I клинических испытаний мРНК-вакцины против COVID-19 с использованием липида А9 в качестве основы для доставки [29], а в 2024 г. фаза II клинических испытаний мРНК-вакцины против COVID-19 на основе липида CL1 — ChulaCov19 (NCT04566276) [83].

Таблица 2. Липидные мРНК-вакцины, находящиеся на клинических испытаниях

Table 2. Lipid-based mRNA vaccines on clinical trials

мРНК-вакцины mRNA vaccines	Назначение Application	Спонсор Sponsor	Фаза испытаний Phase of trials	Статус Status	NCT (national clinical trial) номер NCT number
ARCT-021	COVID-19	<i>Arcturus Therapeutics</i> (USA)	2	Завершена Completed	NCT04480957
ChulaCov19	COVID-19	Chulalongkorn University (Thailand)	2	Завершена Completed	NCT04566276
CVnCoV	COVID-19	<i>CureVac</i> (Germany)	3	Ведется Active	NCT04860258
mRNA-1283	COVID-19	<i>Moderna</i> (USA)	3	Завершена Completed	NCT05815498
Awcorna	COVID-19	<i>Walvax Biotechnology</i> (China)	3	Ведется Active	NCT04847102
mRNA-4157	Адьювантная терапия при лечении меланомы Adjuvant treatment for melanoma	<i>Moderna</i> (USA)	3	Ведется Active	NCT05933577
mRNA-4157	Адьювантная терапия при лечении немелкоклеточного рака легких Adjuvant treatment for non-small cell lung cancer	<i>Moderna</i> (USA)	3	Набор добровольцев Recruiting	NCT06077760
mRNA-1975/1982	Болезнь Лайма Lyme disease	<i>Moderna</i> (USA)	1/2	Завершена Completed	NCT05975099
mRNA-1893	Вирус Зика Zika virus	<i>Moderna</i> (USA)	2	Завершена Completed	NCT04917861
mRNA-1215	Вирус Нипах Nipah virus	<i>Moderna</i> (USA)	1	Завершена Completed	NCT05398796

Таблица 2. Продолжение

Table 2. Continued

мРНК-вакцины mRNA vaccines	Назначение Application	Спонсор Sponsor	Фаза испытаний Phase of trials	Статус Status	NCT (national clinical trial) номер NCT number
BNT163	Вирус простого герпеса Herpes simplex virus	<i>BioNTech (Germany) / University of Pennsylvania (USA)</i>	1	Ведется Active	NCT05432583
mRNA-1608	Вирус простого герпеса Herpes simplex virus	<i>Moderna (USA)</i>	1/2	Завершена Completed	NCT06033261
mRNA-1189	Вирус Эпштейна–Барр Epstein–Barr virus infection	<i>Moderna (USA)</i>	1/2	Ведется Active	NCT05164094
mRNA-1195	Вирус Эпштейна–Барр Epstein–Barr virus infection	<i>Moderna (USA)</i>	2	Набор добровольцев Recruiting	NCT06735248
eOD-GT8 60mer mRNA Vaccine and Core-g28v2 60mer mRNA Vaccine	ВИЧ HIV	International AIDS Vaccine Initiative (USA)	1	Ведется Active	NCT05001373
G505 MD39.3, BG505 MD39.3 gp151, and BG505 MD39.3 gp151 CD4KO	ВИЧ HIV	National Institute of Allergy and Infectious Diseases (USA)	1	Ведется Active	NCT05217641
ARCT-2304	Грипп Influenza	<i>Arcturus Therapeutics (USA)</i>	1	Ведется Active	NCT06602531
mRNA-1010	Грипп Influenza	<i>Moderna (USA)</i>	3	Завершена Completed	NCT05827978
mRNA-1010	Грипп Influenza	<i>Moderna (USA)</i>	3	Завершена Completed	NCT05566639
BNT161	Грипп Influenza	<i>Pfizer (USA) / BioNTech (Germany)</i>	3	Завершена Completed	NCT05540522
ARCT-810	Дефицит орнитинтранскарбамилазы Ornithine transcarbamylase deficiency	<i>Arcturus Therapeutics (USA)</i>	2	Ведется Active	NCT06488313
BNT165	Малярия Malaria	<i>BioNTech (Germany)</i>	1/2	Ведется Active	NCT06069544
BNT113	Метастатический/ рецидивирующий рак головы и шеи Metastatic/recurrent head and neck cancer	<i>BioNTech (Germany)</i>	2	Набор добровольцев Recruiting	NCT04534205
mRNA-3705	Метилмалоновая ацидемия Methylmalonic acidemia	<i>Moderna (USA)</i>	1/2	Набор добровольцев Recruiting	NCT04899310
BNT142	Множественные солидные опухоли Multiple solid tumors	<i>BioNTech (Germany)</i>	1/2	Ведется Active	NCT05262530

Таблица 2. Продолжение

Table 2. Continued

мРНК-вакцины mRNA vaccines	Назначение Application	Спонсор Sponsor	Фаза испытаний Phase of trials	Статус Status	NCT (national clinical trial) номер NCT number
ARCT-032	Муковисцидоз Cystic fibrosis	<i>Arcturus Therapeutics (USA)</i>	2	Ведется Active	NCT06747858
ARCT-032	Муковисцидоз Cystic fibrosis	<i>Arcturus Therapeutics (USA)</i>	2	Набор добровольцев Recruiting	NCT06747858
mRNA-3692/VX-522	Муковисцидоз Cystic fibrosis	<i>Moderna (USA)</i>	1/2	Набор добровольцев Recruiting	NCT05668741
mRNA-3745	Нарушение накопления гликогена в G6Pase, тип 1a G6Pase Glycogen storage disorder, type 1a	<i>Moderna (USA)</i>	1/2	Набор добровольцев Recruiting	NCT05095727
mRNA-1403/1405	Норовирус Norovirus	<i>Moderna (USA)</i>	3	Ведется Active	NCT06592794
BNT167	Опоясывающий лишай Shingles	<i>Pfizer (USA)</i>	2	Набор добровольцев Recruiting	NCT05703607
mRNA-4157	Плоскоклеточный рак кожи Cutaneous squamous cell carcinoma	<i>Moderna (USA)</i>	2/3	Ведется Active	NCT06295809
mRNA-4157	Почечно-клеточный рак Renal cell carcinoma	<i>Moderna (USA)</i>	2	Ведется Active	NCT06307431
BNT111	Прогрессирующая меланома Advanced melanoma	<i>BioNTech (Germany)</i>	2	Ведется Active	NCT04526899
mRNA-3927	Пропионовая ацидемия Propionic acidemia	<i>Moderna (USA)</i>	1/2	Набор добровольцев Recruiting	NCT04159103 NCT05130437
mRNA-4157	Рак мочевого пузыря Bladder cancer	<i>Moderna (USA)</i>	1/2	Набор добровольцев Recruiting	NCT06305767
ALN-TTR02	Транстиретиновый амилоидоз Transthyretin amyloidosis	<i>Amylam Pharmaceuticals (USA)</i>	2	Завершена Completed	NCT01617967
NTLA-2001	Транстиретиновый амилоидоз Transthyretin amyloidosis	<i>Intellia Therapeutics (USA)</i>	1	Ведется Active	NCT04601051
BNT164	Туберкулез Tuberculosis	<i>Gates Foundation (USA)</i>	1/2	Ведется Active	NCT05547464
mRNA-1647	Цитомегаловирусная инфекция Cytomegalovirus infection	<i>Moderna (USA)</i>	3	Ведется Active	NCT05085366
VAL-181388	Чикунгунья Chikungunya	<i>Moderna (USA)</i>	1	Завершена Completed	NCT03325075

ВЫВОДЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Генная терапия обладает огромным потенциалом для лечения широкого спектра заболеваний. Последние годы наибольший интерес представляют мРНК-вакцины, основным компонентом которых становятся ионизируемые липиды. В отличие от катионных липидов ионизируемые не обладают постоянным положительным зарядом, что снижает риски цитотоксичности и связывания с белками сыворотки крови. На основе липидов формируют катионные липосомы или ЛНЧ, которые обеспечивают эффективную доставку терапевтической НК.

Оба типа липидов состоят из следующих компонентов: (1) гидрофобный домен, необходимый для слияния с клеточной мембраной; (2) полярный домен для связывания и защиты НК; (3) спейсер для разнесения в пространстве гидрофобного и полярного доменов; (4) линкеры, связывающие указанные компоненты в единое целое. Кроме того, сочетание гидрофобного и полярного доменов обеспечивает амфифильные свойства, необходимые для формирования наночастиц в водной среде. Все указанные компоненты влияют и на другие свойства наночастиц: размер, стабильность, цитотоксичность и эффективность доставки мРНК.

Гидрофобный домен представляет собой алкильные хвосты (от 1 до 5), реже остатки стеролов (холестерин, ситостерол, токоферол) (рис. 3). Оптимальная длина алкильных хвостов, обеспечивающая разумный баланс между цитотоксичностью и эффективностью доставки НК, составляет 14–18 атомов углерода (рис. 4). В доставке мРНК хорошо себя зарекомендовали разветвленные алкильные заместители (рис. 5), в том числе несимметричные (рис. 6). При этом точкой разветвления может быть как атом углерода (рис. 12), так и атом азота (рис. 14).

Полярный домен может быть катионным или ионизируемым. В случае катионных липидов наилучшие результаты демонстрируют структуры с распределенной системой зарядов на основе полиаминов, особенно спермина (рис. 3). При оптимальном соотношении положительный заряд/цитотоксичность, такие липиды с постоянным положительным зарядом показывают наиболее высокую эффективность доставки мРНК. Однако, более перспективными для клинического применения становятся ионизируемые липиды. В качестве ионизируемой группы выступают гетероциклы (например, имидазол или пиперидин) (рис. 12, 13), а также атомы азота с близко расположенной электроноакцепторной группой, снижающей pK_a (рис. 5, 7, 9). В роли электронакцептора хорошо себя показывают гидроксильные группы с числом атомов углерода от 2 до 4 (рис. 6).

Кроме того, электронакцептором являются амидные или сложноэфирные линкеры.

Поскольку близкое расположение гидрофобного и полярного доменов может мешать формированию наночастиц, рекомендуется включать в структуру липида углеводородный спейсер длиной 3–8 атомов углерода, особенно при наличии объемных функциональных групп. Отдельные структурные элементы липидов соединяют с помощью линкеров. Они облегчают осуществление синтеза соединения, а в дальнейшем играют важную роль в метаболизме липидов в организме. Поэтому важно соблюсти баланс между стабильностью соединения в кровотоке и тканях и его биосовместимости. После доставки НК липиды должны разлагаться на простые, легко утилизируемые выделительной системой фрагменты. Наиболее «сбалансированными» линкерами являются дисульфидные и карбаматные. Линкеры на основе простой эфирной связи более стабильны, но могут повышать цитотоксичность. Сложноэфирные линкеры, наоборот, не вызывают побочных эффектов, но не всегда обеспечивают достаточную стабильность.

Таким образом, липиды, прежде всего ионизируемые, являются одним из главных компонентов мРНК-вакцин. Их модульная структура определяет дальнейшее поведение и свойства наночастиц. На основе ионизируемых липидов были разработаны платформы для доставки мРНК в вакцинах против COVID-19, гриппа, а также против различных опухолевых и генетических заболеваний (табл. 2). Уже одобрены к применению мРНК-вакцины против COVID-19 и респираторно-синцитиального вируса. Многие другие проходят клинические испытания.

Следует отметить, что большинство разрабатываемых мРНК-вакцин используют принципы заместительной генной терапии, где доставляется нормально функционирующая мРНК, обеспечивающая синтез нужного белка лишь ограниченное время. Постепенно введенная мРНК деградирует. При лечении вирусных или опухолевых заболеваний обычно достаточно одной или нескольких инъекций для профилактики заражения или выздоровления (ремиссии). Лечение наследственного заболевания при таком подходе потребует пожизненного приема препарата. Решением данной проблемы может стать переход к корректирующей генной терапии, при которой происходит точечное исправление неправильно функционирующей копии гена. Наиболее перспективным инструментом такого геномного редактирования является технология CRISPR-Cas. Важной вехой в этом направлении является фаза I клинических испытаний препарата для лечения транстиретинового амилоидоза без необходимости повторной

терапии (NCT04601051). В этом исследовании ЛНЧ доставляют мРНК, кодирующую белок Cas9, и одноцепочечную гидовую РНК, направленную на ген транскриптаза. Предварительные результаты показывают, что данная композиция снижает количество амилоида у пациентов уже после однократного применения. Можно полагать, что с повышением селективности геномного редактирования и эффективности доставки комплекса нуклеиновых кислот CRISPR-Cas произойдет широкое внедрение данного подхода в клиническую практику лечения наследственных заболеваний.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научных проектов 23-73-10168 (раздел «Эволюция липидных структур») и 22-75-10153 (раздел «Клинические

испытания мРНК-вакцин»). Авторы выражают благодарность Е.В. Шмендель (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, МИРЭА – Российский технологический университет) за ценные замечания при подготовке рукописи.

Acknowledgments

The study was supported by the Russian Science Foundation (grant No. 23-73-10168 for the section “Lipid structure evolution”; grant No. 22-75-10153 for the section “Clinical trials of mRNA vaccines”). The authors gratefully acknowledge E.V. Shmendel (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University) for the valuable critical comments on the manuscript.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Puumalainen A.M., Vapalahti M., Agrawal R.S., Kossila M., Laukkanen J., Lehtolainen P., Viita H., Paljärvi L., Vanninen R., Ylä-Herttua S. β -galactosidase gene transfer to human malignant glioma *in vivo* using replication-deficient retroviruses and adenoviruses. *Human Gene Ther.* 1998;9(12):1769–1774. <https://doi.org/10.1089/hum.1998.9.12-1769>
2. Blaese R.M., Culver K.W., Miller A.D., Carter C.S., Fleisher T., Clerici M., Shearer G., Chang L., Chiang Y., Tolstoshev P., Greenblatt J.J., Rosenberg S.A., Klein H., Berger M., Mullen C.A., Ramsey W.J., Muul L., Morgan R.A., Anderson W.F. T Lymphocyte-Directed Gene Therapy for ADA–SCID: Initial Trial Results After 4 Years. *Science.* 1995;270(5235):475–480. <https://doi.org/10.1126/science.270.5235.475>
3. Kulkarni J.A., Witzigmann D., Thomson S.B., Chen S., Leavitt B.R., Cullis P.R., van der Meel R. The current landscape of nucleic acid therapeutics. *Nature Nanotechnol.* 2021;16: 630–643. <https://doi.org/10.1038/s41565-021-00898-0>
4. Liu G., Lin Q., Jin S., Gao C. The CRISPR-Cas toolbox and gene editing technologies. *Mol. Cell.* 2022;82(2):333–347. <https://doi.org/10.1016/J.MOLCEL.2021.12.002>
5. Liu C., Zhang L., Zhu W., Guo R., Sun H., Chen X., Deng N. Barriers and Strategies of Cationic Liposomes for Cancer Gene Therapy. *Mol. Ther. Methods Clin. Dev.* 2020;18: 751–764. <https://doi.org/10.1016/j.omtm.2020.07.015>
6. Goradel N.H., Negahdari B., Ghorghanlu S., Jahangiri S., Arashkia A. Strategies for enhancing intratumoral spread of oncolytic adenoviruses. *Pharmacol. Ther.* 2020;213:107586. <https://doi.org/10.1016/j.pharmthera.2020.107586>
7. Володин Т.А., Поликашина П.П., Буданова У.А., Себякин Ю.Л. Симметричные и асимметричные димерные катионные амфифилы на основе липо-пептидов нерегулярного строения в качестве потенциальных компонентов катионных липосом. *Тонкие химические технологии.* 2025;20(5):441–453. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-5-441-453> [Volodin T.A., Polikashina P.P., Budanova U.A., Sebyakin Y.L. Symmetrical and asymmetric dimeric cationic amphiphiles based on lipopeptides of irregular structure as potential components of cationic liposomes. *Fine Chem. Technol.* 2025;20(5):441–453. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-5-441-453>]
8. Wang C., Pan C., Yong H., Wang F., Bo T., Zhao Y., Ma B., He W., Li M. Emerging non-viral vectors for gene delivery. *J. Nanobiotechnology.* 2023;21:272. <https://doi.org/10.1186/s12951-023-02044-5>
9. Law S.S.Y., Liou G., Nagai Y., Giménez-Dejoo J., Tateishi A., Tsuchiya K., Kodama Y., Fujigaya T., Numata K. Polymer-coated carbon nanotube hybrids with functional peptides for gene delivery into plant mitochondria. *Nature Communications.* 2022;13:2417. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-30185-y>
10. Lin G., Revia R.A., Zhang M. Inorganic Nanomaterial-Mediated Gene Therapy in Combination with Other Antitumor Treatment Modalities. *Adv. Funct. Mater.* 2021;31(5):2007096. <https://doi.org/10.1002/adfm.202007096>
11. Jones I., Roy P. Sputnik V COVID-19 vaccine candidate appears safe and effective. *The Lancet.* 2021;397(10275): 642–643. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(21\)00191-4](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(21)00191-4)
12. Walsh E.E., Frenck R.W., Falsey A.R., Kitchin N., Absalon J., Gurtman A., Lockhart S., Neuzil K., Mulligan M.J., Bailey R., Swanson K.A., Li P., Koury K., Kalina W., Cooper D., Fontes-Garfias C., Shi P.-Y., Türeci Ö., Tompkins K.R., Lyke K.E., Raabe V., Dormitzer P.R., Jansen K.U., Şahin U., Gruber W.C. Safety and Immunogenicity of Two RNA-Based Covid-19 Vaccine Candidates. *New Engl. J. Med.* 2020;383(25): 2439–2450. <https://doi.org/10.1056/nejmoa2027906>
13. Baden L.R., El Sahly H.M., Essink B., Kotloff K., Frey S., Novak R., Diemert D., Spector S.A., Roupheal N., Creech C.B., McGettigan J., Khetan S., Segall N., Solis J., Brosz A., Fierro C., Schwartz H., Neuzil K., Corey L., Gilbert P., Janes H., Follmann D., Marovich M., Masciola J., Polakowski L., Ledgerwood J., Graham B.S., Bennett H., Pajon R., Knightly C., Leav B., Deng W., Zhou H., Han S., Ivarsson M., Miller J., Zaks T. Efficacy and Safety of the mRNA-1273 SARS-CoV-2 Vaccine. *New Engl. J. Med.* 2021;384(5):403–416. <https://doi.org/10.1056/nejmoa2035389>
14. Jin L., Zeng X., Liu M., Deng Y., He N. Current progress in gene delivery technology based on chemical methods and nano-carriers. *Theranostics.* 2014;4(3):240–255. <https://doi.org/10.7150/thno.6914>

15. Kranz L.M., Diken M., Haas H., Kreiter S., Loquai C., Reuter K.C., Meng M., Fritz D., Vascotto F., Hefesha H., Grunwitz C., Vormehr M., Hüseemann Y., Selmi A., Kuhn A.N., Buck J., Derhovanessian E., Rae R., Attig S., Diekmann J., Jabulowsky R.A., Heesch S., Hassel J., Langguth P., Grabbe S., Huber C., Türeci Ö., Sahin U. Systemic RNA delivery to dendritic cells exploits antiviral defence for cancer immunotherapy. *Nature*. 2016;534:396–401. <https://doi.org/10.1038/nature18300>
16. Sayour E.J., Grippin A., De Leon G., Stover B., Rahman M., Karachi A., Wummer B., Moore G., Castillo-Caro P., Fredenburg K., Sarkisian M.R., Huang J., Deleyrolle L.P., Sahay B., Carrera-Justiz S., Mendez-Gomez H.R., Mitchell D.A. Personalized Tumor RNA Loaded Lipid-Nanoparticles Prime the Systemic and Intratumoral Milieu for Response to Cancer Immunotherapy. *Nano Lett.* 2018;18(10):6195–6206. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b02179>
17. Melo M., Porter E., Zhang Y., Silva M., Li N., Dobosh B., Liguori A., Skog P., Landais E., Menis S., Sok D., Nemazee D., Schief W.R., Weiss R., Irvine D.J. Immunogenicity of RNA Replicons Encoding HIV Env Immunogens Designed for Self-Assembly into Nanoparticles. *Mol. Therapy*. 2019;27(12):2080–2090. <https://doi.org/10.1016/j.ymthe.2019.08.007>
18. Krienke C., Kolb L., Diken E., Streuber M., Kirchoff S., Bukur T., Akilli-Öztürk Ö., Kranz L.M., Berger H., Petschenka J., Diken M., Kreiter S., Yogev N., Waisman A., Karikó K., Türeci Ö., Sahin U. A noninflammatory mRNA vaccine for treatment of experimental autoimmune encephalomyelitis. *Science*. 2021;371(6525):145–153. <https://doi.org/10.1126/science.aay3638>
19. Bevers S., Kooijmans S.A.A., Van de Velde E., Evers M.J.W., Seghers S., Gitz-Francois J.J.J.M., van Kronenburg N.C.H., Fens M.H.A.M., Mastrobattista E., Hassler L., Sork H., Lehto T., Ahmed K.E., El Andaloussi S., Fiedler K., Breckpot K., Maes M., Van Hoorick D., Bastogne T., Schifflers R.M., De Koker S. mRNA-LNP vaccines tuned for systemic immunization induce strong antitumor immunity by engaging splenic immune cells. *Mol. Therapy*. 2022;30(9):3078–3094. <https://doi.org/10.1016/j.ymthe.2022.07.007>
20. Anderluzzi G., Lou G., Gallorini S., Brazzoli M., Johnson R., O'Hagan D.T., Baudner B.C., Perrie Y. Investigating the impact of delivery system design on the efficacy of self-amplifying RNA vaccines. *Vaccines (Basel)*. 2020;8:212. <https://doi.org/10.3390/vaccines8020212>
21. Fedorovskiy A.G., Antropov D.N., Dome A.S., Puchkov P.A., Makarova D.M., Konopleva M.V., Matveeva A.M., Panova E.A., Shmendel E.V., Maslov M.A., Dmitriev S.E., Stepanov G.A., Markov O.V. Novel Efficient Lipid-Based Delivery Systems Enable a Delayed Uptake and Sustained Expression of mRNA in Human Cells and Mouse Tissues. *Pharmaceutics*. 2024;16(5):684. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics16050684>
22. Cullis P.R., Hope M.J. Lipid Nanoparticle Systems for Enabling Gene Therapies. *Mol. Therapy*. 2017;25(7):1467–1475. <https://doi.org/10.1016/j.ymthe.2017.03.013>
23. Farbiak L., Cheng Q., Wei T., Álvarez-Benedicto E., Johnson L.T., Lee S., Siegwart D.J. All-In-One Dendrimer-Based Lipid Nanoparticles Enable Precise HDR-Mediated Gene Editing *In Vivo*. *Adv. Mater.* 2021;33(30):e2006619. <https://doi.org/10.1002/adma.202006619>
24. Heyes J., Palmer L., Bremner K., MacLachlan I. Cationic lipid saturation influences intracellular delivery of encapsulated nucleic acids. *J. Controll. Release*. 2005;107(2):276–287. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2005.06.014>
25. Sato Y., Hashiba K., Sasaki K., Maeki M., Tokeshi M., Harashima H. Understanding structure-activity relationships of pH-sensitive cationic lipids facilitates the rational identification of promising lipid nanoparticles for delivering siRNAs *in vivo*. *J. Controll. Release*. 2019;295:140–152. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2019.01.001>
26. Patel S., Ryals R.C., Weller K.K., Pennesi M.E., Sahay G. Lipid nanoparticles for delivery of messenger RNA to the back of the eye. *J. Controll. Release*. 2019;303:91–100. <https://doi.org/10.1016/J.JCONREL.2019.04.015>
27. Gote V., Bolla P.K., Kommineni N., Butreddy A., Nukala P.K., Palakurthi S.S., Khan W. A Comprehensive Review of mRNA Vaccines. *Int. J. Mol. Sci.* 2023;24:2700. <https://doi.org/10.3390/ijms24032700>
28. Semple S.C., Akinc A., Chen J., Sandhu A.P., Mui B.L., Cho C.K., Sah D.W.Y., Stebbing D., Crosley E.J., Yaworski E., Hafez I.M., Dorkin J.R., Qin J., Lam K., Rajeev K.G., Wong K.F., Jeffs L.B., Nechev L., Eisenhardt M.L., Jayaraman M., Kazem M., Maier M.A., Srinivasulu M., Weinstein M.J., Chen Q., Alvarez R., Barros S.A., De S., Klimuk S.K., Borland T., Kosovrasti V., Cantley W.L., Tam Y.K., Manoharan M., Ciufolini M.A., Tracy M.A., De Fougères A., MacLachlan I., Cullis P.R., Madden T.D., Hope M.J. Rational design of cationic lipids for siRNA delivery. *Nat. Biotechnol.* 2010;28:172–176. <https://doi.org/10.1038/nbt.1602>
29. McKay P.F., Hu K., Blakney A.K., Samnuan K., Brown J.C., Penn R., Zhou J., Bouton C.R., Rogers P., Polra K., Lin P.J.C., Barbosa C., Tam Y.K., Barclay W.S., Shattock R.J. Self-amplifying RNA SARS-CoV-2 lipid nanoparticle vaccine candidate induces high neutralizing antibody titers in mice. *Nat. Commun.* 2020;11:3523. <https://doi.org/10.1038/S41467-020-17409-9>
30. Akinc A., Maier M.A., Manoharan M., Fitzgerald K., Jayaraman M., Barros S., Ansell S., Du X., Hope M.J., Madden T.D., Mui B.L., Semple S.C., Tam Y.K., Ciufolini M., Witzigmann D., Kulkarni J.A., van der Meel R., Cullis P.R. The Onpatro story and the clinical translation of nanomedicines containing nucleic acid-based drugs. *Nat. Nanotechnol.* 2019;14:1084–1087. <https://doi.org/10.1038/s41565-019-0591-y>
31. Zhang M., Sun J., Li M., Jin X. Modified mRNA-LNP Vaccines Confer Protection against Experimental DENV-2 Infection in Mice. *Mol. Ther. Methods Clin. Dev.* 2020;18:702–712. <https://doi.org/10.1016/j.omtm.2020.07.013>
32. Sabnis S., Kumarasinghe E.S., Salerno T., Mihai C., Ketova T., Senn J.J., Lynn A., Bulychev A., McFadyen I., Chan J., Almarsson Ö., Stanton M.G., Benenato K.E. A Novel Amino Lipid Series for mRNA Delivery: Improved Endosomal Escape and Sustained Pharmacology and Safety in Non-human Primates. *Mol. Therapy*. 2018;26(6):1509–1519. <https://doi.org/10.1016/j.ymthe.2018.03.010>
33. Huo H., Cheng X., Xu J., Lin J., Chen N., Lu X. A fluorinated ionizable lipid improves the mRNA delivery efficiency of lipid nanoparticles. *J. Mater. Chem. B*. 2023;11(19):4171–4180. <https://doi.org/10.1039/d3tb00516j>
34. Corbett K.S., Edwards D.K., Leist S.R., Abiona O.M., Boyoglu-Barnum S., Gillespie R.A., Himansu S., Schäfer A., Ziawo C.T., DiPiazza A.T., Dinnon K.H., Elbashir S.M., Shaw C.A., Woods A., Fritch E.J., Martinez D.R., Bock K.W., Minai M., Nagata B.M., Hutchinson G.B., Wu K., Henry C., Bahl K., Garcia-Dominguez D., Ma L.Z., Renzi I., Kong W.P., Schmidt S.D., Wang L., Zhang Y., Phung E., Chang L.A., Loomis R.J., Altaras N.E., Narayanan E., Metkar M., Presnyak V., Liu C., Louder M.K., Shi W., Leung K., Yang E.S., West A., Gully K.L., Stevens L.J., Wang N., Wrapp D., Doria-Rose N.A., Stewart-Jones G., Bennett H., Alvarado G.S., Nason M.C., Ruckwardt T.J.,

- McLellan J.S., Denison M., Chappell J.D., Moore I.N., Morabito K.M., Mascola J.R., Baric R.S., Carfi A., Graham B.S. SARS-CoV-2 mRNA vaccine design enabled by prototype pathogen preparedness. *Nature*. 2020;586:567–571. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2622-0>
35. Tanaka H., Sakurai Y., Anindita J., Akita H. Development of lipid-like materials for RNA delivery based on intracellular environment-responsive membrane destabilization and spontaneous collapse. *Adv. Drug. Deliv. Rev.* 2020; 154-155:210–226. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2020.07.001>
36. Buschmann M.D., Carrasco M.J., Alishetty S., Paige M., Alameh M.G., Weissman D. Nanomaterial delivery systems for mRNA vaccines. *Vaccines* (Basel). 2021;9(1):65. <https://doi.org/10.3390/vaccines9010065>
37. Hassett K.J., Higgins J., Woods A., Levy B., Xia Y., Hsiao C.J., Acosta E., Almarsson Ö., Moore M.J., Brito L.A. Impact of lipid nanoparticle size on mRNA vaccine immunogenicity. *J. Controll. Release*. 2021;335:237–246. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2021.05.021>
38. Vogel A.B., Kanevsky I., Che Y., Swanson K.A., Muik A., Vormehr M., Kranz L.M., Walzer K.C., Hein S., Güler A., Loschko J., Maddur M.S., Ota-Setlik A., Tompkins K., Cole J., Lui B.G., Ziegenhals T., Plaschke A., Eisel D., Dany S.C., Fesser S., Erbar S., Bates F., Schneider D., Jesionek B., Sängler B., Wallisch A.K., Feuchter Y., Junginger H., Krumm S.A., Heinen A.P., Adams-Quack P., Schlereth J., Schille S., Kröner C., de la Caridad Ghüimil Garcia R., Hiller T., Fischer L., Sellers R.S., Choudhary S., Gonzalez O., Vascotto F., Gutman M.R., Fontenot J.A., Hall-Ursone S., Brasky K., Griffor M.C., Han S., Su A.A.H., Lees J.A., Nedoma N.L., Mashalidis E.H., Sahasrabudhe P.V., Tan C.Y., Pavliakova D., Singh G., Fontes-Garfias C., Pride M., Scully I.L., Ciolino T., Obregon J., Gazi M., Carrion R., Alfson K.J., Kalina W.V., Kaushal D., Shi P.Y., Klamp T., Rosenbaum C., Kuhn A.N., Türeci Ö., Dormitzer P.R., Jansen K.U., Sahin U. BNT162b vaccines protect rhesus macaques from SARS-CoV-2. *Nature*. 2021;592:283–289. <https://doi.org/10.1038/s41586-021-03275-y>
39. Panova E.A., Kleymenov D.A., Shcheblyakov D.V., Bykonnia E.N., Mazunina E.P., Dzharullaeva A.S., Zolotar A.N., Derkaev A.A., Esmagambetov I.B., Sorokin I.I., Usachev E.V., Noskov A.N., Ivanov I.A., Zatsepin T.S., Dmitriev S.E., Gushchin V.A., Naroditsky B.S., Logunov D.Y., Gintsburg A.L. Single-domain antibody delivery using an mRNA platform protects against lethal doses of botulinum neurotoxin A. *Front. Immunol.* 2023;14:1098302. <https://doi.org/10.3389/fimmu.2023.1098302>
40. Mazunina E.P., Gushchin V.A., Bykonnia E.N., Kleymenov D.A., Siniavin A.E., Kozlova S.R., Mukasheva E.A., Shidlovskaya E.V., Kuznetsova N.A., Usachev E.V., Zlobin V.I., Burtseva E.I., Ivanov R.A., Logunov D.Y., Gintsburg A.L. Immunogenicity and Efficacy of Combined mRNA Vaccine Against Influenza and SARS-CoV-2 in Mice Animal Models. *Vaccines*. 2024;12(11):1206. <https://doi.org/10.3390/VACCINES12111206>
41. Mazunina E.P., Gushchin V.A., Kleymenov D.A., Siniavin A.E., Burtseva E.I., Shmarov M.M., Mukasheva E.A., Bykonnia E.N., Kozlova S.R., Evgrafova E.A., Zolotar A.N., Shidlovskaya E.V., Kirillova E.S., Krepkaia A.S., Usachev E.V., Kuznetsova N.A., Ivanov I.A., Dmitriev S.E., Ivanov R.A., Logunov D.Y., Gintsburg A.L. Trivalent mRNA vaccine-candidate against seasonal flu with cross-specific humoral immune response. *Front. Immunol.* 2024;15:1381508. <https://doi.org/10.3389/fimmu.2024.1381508>
42. Miao L., Lin J., Huang Y., Li L., Delcassian D., Ge Y., Shi Y., Anderson D.G. Synergistic lipid compositions for albumin receptor mediated delivery of mRNA to the liver. *Nat. Commun.* 2020;11:2424. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-16248-y>
43. Miao L., Zhang Y., Huang L. mRNA vaccine for cancer immunotherapy. *Mol. Cancer*. 2021;20:41. <https://doi.org/10.1186/s12943-021-01335-5>
44. Lokugamage M.P., Vanover D., Beyersdorf J., Hatit M.Z.C., Rotolo L., Echeverri E.S., Peck HE., Ni H., Yoon J.K., Kim Y.T., Santangelo P.J., Dahlman J.E. Optimization of lipid nanoparticles for the delivery of nebulized therapeutic mRNA to the lungs. *Nat. Biomed. Eng.* 2021;5:1059–1068. <https://doi.org/10.1038/s41551-021-00786-x>
45. Ogata F.T., Branco V., Vale F.F., Coppo L. Glutaredoxin: Discovery, redox defense and much more. *Redox Biol.* 2021;43:101975. <https://doi.org/10.1016/J.REDOX.2021.101975>
46. Begas P., Liedgens L., Moseler A., Meyer A.J., Deponte M. Glutaredoxin catalysis requires two distinct glutathione interaction sites. *Nat. Commun.* 2017;8:14835. <https://doi.org/10.1038/ncomms14835>
47. Gallogly M.M., Starke D.W., Mieyal J.J. Mechanistic and kinetic details of catalysis of thiol-disulfide exchange by glutaredoxins and potential mechanisms of regulation. *Antioxid Redox Signal.* 2009;11(5):1059–1081. <https://doi.org/10.1089/ars.2008.2291>
48. Holmgren A. Thioredoxin. *Annu. Rev. Biochem.* 1985;54:237–271. <https://doi.org/10.1146/annurev.bi.54.070185.001321>
49. Powis G., Montfort W.R. Properties and biological activities of thioredoxins. *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.* 2001;41:261–295. <https://doi.org/10.1146/annurev.pharmtox.41.1.261>
50. Luster A.D., Weinshank R.L., Feinman R., Ravetch J.V. Molecular and biochemical characterization of a novel gamma-interferon-inducible protein. *J. Biol. Chem.* 1988;263(24):12036–12043. [https://doi.org/10.1016/S0021-9258\(18\)37889-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9258(18)37889-X)
51. Arunachalam B., Phan U.T., Geuze H.J., Cresswell P. Enzymatic reduction of disulfide bonds in lysosomes: Characterization of a Gamma-interferon-inducible lysosomal thiol reductase (GILT). *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 2000;97(2):745–750. <https://doi.org/10.1073/pnas.97.2.745>
52. Shirazi R.S., Ewert K.K., Leal C., Majzoub R.N., Bouxsein N.F., Safinya C.R. Synthesis and characterization of degradable multivalent cationic lipids with disulfide-bond spacers for gene delivery. *Biochim. Biophys. Acta Biomembr.* 2011;1808(9):2156–2166. <https://doi.org/10.1016/j.bbamem.2011.04.020>
53. Tanaka H., Takahashi T., Konishi M., Takata N., Gomi M., Shirane D., Miyama R., Hagiwara S., Yamasaki Y., Sakurai Y., Ueda K., Higashi K., Moribe K., Shinsho E., Nishida R., Fukuzawa K., Yonemochi E., Okuwaki K., Mochizuki Y., Nakai Y., Tange K., Yoshioka H., Tamagawa S., Akita H. Self-Degradable Lipid-Like Materials Based on “Hydrolysis accelerated by the Intra-Particle Enrichment of Reactant (HyPER)” for Messenger RNA Delivery. *Adv. Funct. Mater.* 2020;30(34):1910575. <https://doi.org/10.1002/adfm.201910575>
54. Akita H., Ishiba R., Togashi R., Tange K., Nakai Y., Hatakeyama H., Harashima H. A neutral lipid envelope-type nanoparticle composed of a pH-activated and vitamin E-scaffold lipid-like material as a platform for a gene carrier targeting renal cell carcinoma. *J. Controll. Release*. 2015;200:97–105. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2014.12.029>
55. Miyabe H., Hyodo M., Nakamura T., Sato Y., Hayakawa Y., Harashima H. A new adjuvant delivery system “cyclic di-GMP/YSK05 liposome” for cancer immunotherapy. *J. Controll. Release*. 2014;184:20–27. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2014.04.004>

56. Shobaki N., Sato Y., Harashima H. Mixing lipids to manipulate the ionization status of lipid nanoparticles for specific tissue targeting. *Int. J. Nanomedicine*. 2018;13:8395–8410. <https://doi.org/10.2147/IJN.S188016>
57. Warashina S., Nakamura T., Sato Y., Fujiwara Y., Hyodo M., Hatakeyama H., Harashima H. A lipid nanoparticle for the efficient delivery of siRNA to dendritic cells. *J. Controll. Release*. 2016;225:183–191. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.01.042>
58. Shobaki N., Sato Y., Suzuki Y., Okabe N., Harashima H. Manipulating the function of tumor-associated macrophages by siRNA-loaded lipid nanoparticles for cancer immunotherapy. *J. Controll. Release*. 2020;325:235–248. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2020.07.001>
59. Hashiba K., Taguchi M., Sakamoto S., Otsu A., Maeda Y., Ebe H., Okazaki A., Harashima H., Sato Y. Overcoming thermostability challenges in mRNA–lipid nanoparticle systems with piperidine-based ionizable lipids. *Commun. Biol.* 2024;7:556. <https://doi.org/10.1038/s42003-024-06235-0>
60. Akinc A., Goldberg M., Qin J., Dorkin J.R., Gamba-Vitalo C., Maier M., Jayaprakash K.N., Jayaraman M., Rajeev K.G., Manoharan M., Kotliansky V., Röhl I., Leshchiner E.S., Langer R., Anderson D.G. Development of lipidoid-siRNA formulations for systemic delivery to the liver. *Mol. Therapy*. 2009;17(5):872–879. <https://doi.org/10.1038/mt.2009.36>
61. Akinc A., Zumbuehl A., Goldberg M., Leshchiner E.S., Busini V., Hossain N., Bacallado S.A., Nguyen D.N., Fuller J., Alvarez R., Borodovsky A., Borland T., Constien R., De Fougères A., Dorkin J.R., Jayaprakash K.N., Jayaraman M., John M., Kotliansky V., Manoharan M., Nechev L., Qin J., Racie T., Raitcheva D., Rajeev K.G., Sah D.W.Y., Soutschek J., Toudjarska I., Vormlocher H.P., Zimmermann T.S., Langer R., Anderson D.G. A combinatorial library of lipid-like materials for delivery of RNAi therapeutics. *Nat. Biotechnol.* 2008;26:561–569. <https://doi.org/10.1038/nbt1402>
62. Love K.T., Mahon K.P., Levins C.G., Whitehead K.A., Querbes W., Dorkin J.R., Qin J., Cantley W., Qin L.L., Racie T., Frank-Kamenetsky M., Yip K.N., Alvarez R., Sah D.W.Y., De Fougères A., Fitzgerald K., Kotliansky V., Akinc A., Langer R., Anderson D.G. Lipid-like materials for low-dose, *in vivo* gene silencing. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 2010;107(5):1864–1869. <https://doi.org/10.1073/pnas.0910603106>
63. Turnbull I.C., Eltoukhy A.A., Fish K.M., Nonnenmacher M., Ishikawa K., Chen J., Hajjar R.J., Anderson D.G., Costa K.D. Myocardial delivery of lipidoid nanoparticle carrying modRNA induces rapid and transient expression. *Mol. Therapy*. 2016;24(1):66–75. <https://doi.org/10.1038/mt.2015.193>
64. Jiang C., Mei M., Li B., Zhu X., Zu W., Tian Y., Wang Q., Guo Y., Dong Y., Tan X. A non-viral CRISPR/Cas9 delivery system for therapeutically targeting HBV DNA and *pcsk9* *in vivo*. *Cell Res*. 2017;27:440–443. <https://doi.org/10.1038/cr.2017.16>
65. Liu S., Cheng Q., Wei T., Yu X., Johnson L.T., Farbiak L., Siegwart D.J. Membrane-destabilizing ionizable phospholipids for organ-selective mRNA delivery and CRISPR–Cas gene editing. *Nat. Mater*. 2021;20:701–710. <https://doi.org/10.1038/s41563-020-00886-0>
66. Li B., Luo X., Deng B., Wang J., McComb D.W., Shi Y., Gaensler K.M.L., Tan X., Dunn A.L., Kerlin B.A., Dong Y. An Orthogonal Array Optimization of Lipid-like Nanoparticles for mRNA Delivery *in Vivo*. *Nano Lett.* 2015;15(12):8099–8107. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b03528>
67. Zeng C., Hou X., Yan J., Zhang C., Li W., Zhao W., Du S., Dong Y. Leveraging mRNA Sequences and Nanoparticles to Deliver SARS-CoV-2 Antigens *In Vivo*. *Adv. Mater.* 2020;32(40):e2004452. <https://doi.org/10.1002/adma.202004452>
68. Gindy M.E., Feuston B., Glass A., Arrington L., Haas R.M., Schariter J., Stirdivant S.M. Stabilization of Ostwald ripening in low molecular weight amino lipid nanoparticles for systemic delivery of siRNA Therapeutics. *Mol. Pharm.* 2014;11(11):4143–4153. <https://doi.org/10.1021/mp500367k>
69. Suzuki Y., Hyodo K., Tanaka Y., Ishihara H. siRNA-lipid nanoparticles with long-term storage stability facilitate potent gene-silencing *in vivo*. *J. Controll. Release*. 2015;220:44–50. <https://doi.org/10.1016/J.JCONREL.2015.10.024>
70. Suzuki Y., Hyodo K., Suzuki T., Tanaka Y., Kikuchi H., Ishihara H. Biodegradable lipid nanoparticles induce a prolonged RNA interference-mediated protein knockdown and show rapid hepatic clearance in mice and nonhuman primates. *Int. J. Pharm.* 2017;519(1-2):34–43. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2017.01.016>
71. Lokugamage M.P., Sago C.D., Gan Z., Krupczak B.R., Dahlman J.E. Constrained Nanoparticles Deliver siRNA and sgRNA to T Cells *In Vivo* without Targeting Ligands. *Adv. Mater.* 2019;31(41):e1902251. <https://doi.org/10.1002/adma.201902251>
72. Ni H., Hatit M.Z.C., Zhao K., Loughrey D., Lokugamage M.P., Peck H.E., Del Cid A., Muralidharan A., Kim Y.T., Santangelo P.J., Dahlman J.E. Piperazine-derived lipid nanoparticles deliver mRNA to immune cells *in vivo*. *Nat. Commun.* 2022;13(1):4766. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-32281-5>
73. Miao L., Li L., Huang Y., Delcassian D., Chahal J., Han J., Shi Y., Sadtler K., Gao W., Lin J., Doloff J.C., Langer R., Anderson D.G. Delivery of mRNA vaccines with heterocyclic lipids increases anti-tumor efficacy by STING-mediated immune cell activation. *Nat. Biotechnol.* 2019;37:1174–1185. <https://doi.org/10.1038/s41587-019-0247-3>
74. Hou X., Zhang X., Zhao W., Zeng C., Deng B., McComb D.W., Du S., Zhang C., Li W., Dong Y. Vitamin lipid nanoparticles enable adoptive macrophage transfer for the treatment of multidrug-resistant bacterial sepsis. *Nat. Nanotechnol.* 2020;15(1):41–46. <https://doi.org/10.1038/s41565-019-0600-1>
75. Ho W., Gao M., Li F., Li Z., Zhang X.Q., Xu X. Next-Generation Vaccines: Nanoparticle-Mediated DNA and mRNA Delivery. *Adv. Healthc. Mater.* 2021;10(8):e2001812. <https://doi.org/10.1002/adhm.202001812>
76. Knezevic I., Liu M.A., Peden K., Zhou T., Kang H.N. Development of mRNA Vaccines: Scientific and Regulatory Issues. *Vaccines* (Basel). 2021;9(2):81. <https://doi.org/10.3390/VACCINES9020081>
77. Bauman J., Burris H., Clarke J., Patel M., Cho D., Gutierrez M., Julian R., Scott A., Cohen P., Frederick J., Robert-Tissot C., Zhou H., Mody K., Keating K., Meehan R., Gainor J. 798 Safety, tolerability, and immunogenicity of mRNA-4157 in combination with pembrolizumab in subjects with unresectable solid tumors (KEYNOTE-603): an update. *J. ImmunoTher. Cancer*. 2020;8(Suppl.3):0798. <https://doi.org/10.1136/JITC-2020-SITC2020.0798>
78. Soens M., Ananworanich J., Hicks B., Lucas K.J., Cardona J., Sher L., Livermore G., Schaeffers K., Henry C., Choi A., Avanesov A., Chen R., Du E., Pucci A., Das R., Miller J., Nachbagauer R. A phase 3 randomized safety and immunogenicity trial of mRNA-1010 seasonal influenza vaccine in adults. *Vaccine*. 2025;50:126847. <https://doi.org/10.1016/J.VACCINE.2025.126847>

79. Shaw C., Panther L., August A., Zaks T., Smolenov I., Bart S., Watson M. Safety and immunogenicity of a mRNA-based chikungunya vaccine in a phase I dose-ranging trial. *Int. J. Infectious Dis.* 2019;79(Suppl. 1):17. <https://doi.org/10.1016/j.ijid.2018.11.058>
80. Feldman R.A., Fuhr R., Smolenov I., Ribeiro A. (Mick), Panther L., Watson M., Senn J.J., Smith M., Almarsson Ö., Pujar H.S., Laska M.E., Thompson J., Zaks T., Ciaramella G. mRNA vaccines against H10N8 and H7N9 influenza viruses of pandemic potential are immunogenic and well tolerated in healthy adults in phase I randomized clinical trials. *Vaccine.* 2019;37(25):3326–3334. <https://doi.org/10.1016/J.VACCINE.2019.04.074>
81. Gillmore J.D., Gane E., Taubel J., Kao J., Fontana M., Maitland M.L., Seitzer J., O'Connell D., Walsh K.R., Wood K., Phillips J., Xu Y., Amaral A., Boyd A.P., Cehelsky J.E., McKee M.D., Schiermeier A., Harari O., Murphy A., Kyratsous C.A., Zambrowicz B., Soltys R., Gutstein D.E., Leonard J., Sepp-Lorenzino L., Lebowitz D. CRISPR-Cas9 *in vivo* gene editing for transthyretin amyloidosis. *N. Engl. J. Med.* 2021;385(6):493–502. <https://doi.org/10.1056/nejmoa2107454>
82. Soroudi S., Jaafari M.R., Arabi L. Lipid nanoparticle (LNP) mediated mRNA delivery in cardiovascular diseases: Advances in genome editing and CAR T cell therapy. *J. Controll. Release.* 2024;372:113–140. <https://doi.org/10.1016/J.JCONREL.2024.06.023>
83. Puthanakit T., Prompetchara E., Gatechompol S., Ketloy C., Thitithanyanont A., Jongkaewwattana A., Buranapraditkun S., Ubolyam S., Kerr S.J., Sophonphan J., Apornpong T., Kittanamongkolchai W., Siwamogsatham S., Sriplienchan S., Patarakul K., Theerawit T., Promsena P., Nantanee R., Manomaisantiphap S., Chokyakorn S., Hong L., Samija M., Montefiori D.C., Gao H., Eaton A., Wijagkanalan W., Alameh M.G., Weissman D., Ruxrungtham K., Tawan M., Sutjarit A., Meepuksom T., Athipunjapong J., Jupimai T., Moonwong J., Nadsasarn R., Khamthi S., Nuncharoen P., Chanpoom Y., Khamkhen P., Narupan N., Thongthip S., Soisoongnern K., Shanyip C., Rachpradit T., Sriphraram K., Somhanwong W., Boondamern T., Boonnak N., Chomchey N., Tipsuk S., Puttamaswin S., Yewande S., Lertarom P., Uanithirat A., Anuchadbut A., Chanthaburanun S., Tarawat K., Mahanontharit A., Sinthon W., Plakunmonthonw S., Wongmueang S., Dalodom T., Sopa B., Phongam N., Sri-Arunsak A., Chobkarching U., Bouko C., Junseeha S., Pumphalicho B., Pingthaisong P., Khlaiphuengsin A., Pararit P., Eamyoung P., Somjit T., Lampornsin T., Thongchomphunut D., Manopwisedjaroen S., Laopanupong T., Ekronarongchai S., Srisaowakarn C., Jantraphakorn Y., Srisutthisamphan K., Grandin P.V. Phase II prefusion non-stabilised Covid-19 mRNA vaccine randomised study. *Sci. Rep.* 2024;14(1):2373. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-49653-6>

Об авторах

Милагина Светлана Викторовна, магистрант, инженер, кафедра химии и технологии биологически активных соединений, медицинской и органической химии им. Н.А. Преображенского, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: milagina.s.v@yandex.ru. SPIN-код РИНЦ 2759-9632, <https://orcid.org/0009-0004-2644-6921>

Пучков Павел Анатольевич, к.х.н., доцент, кафедра химии и технологии биологически активных соединений, медицинской и органической химии им. Н.А. Преображенского, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: puchkov_pa@mail.ru. Scopus Author ID 55900634000, SPIN-код РИНЦ 2993-6572, <https://orcid.org/0000-0001-6591-950X>

About the Authors

Svetlana V. Milagina, Master Student, Engineer, N.A. Preobrazhensky Department of Chemistry and Technology of Biologically Active Compounds, Medicinal and Organic Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia). E-mail: milagina.s.v@yandex.ru. RSCI SPIN-code 2759-9632, <https://orcid.org/0009-0004-2644-6921>

Pavel A. Puchkov, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, N.A. Preobrazhensky Department of Chemistry and Technology of Biologically Active Compounds, Medical and Organic Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia). E-mail: puchkov_pa@mail.ru. Scopus Author ID 55900634000, RSCI SPIN-code 2993-6572, <https://orcid.org/0000-0001-6591-950X>

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

УДК 691.175.743, 678.074

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2026-21-1-73-89>

EDN BDSWGG



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Использование бутадиен-нитрильного каучука в составе интумесцентных огнезащитных материалов на основе пластифицированного поливинилхлорида

А.А. Галигузов✉, Н.В. Яшин, В.В. Авдеев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119991 Россия

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

Аннотация

Цели. Исследование свойств интумесцентных огнезащитных материалов на основе пластифицированного поливинилхлорида и окисленного графита в зависимости от содержания в них бутадиен-нитрильного каучука.

Методы. В настоящей работе были получены интумесцентные огнезащитные материалы с различным содержанием бутадиен-нитрильного каучука (от 0 до 20 мас. %). Материалы были изготовлены в виде полотна шириной 38–52 мм и толщиной 1.5–1.9 мм методом плоскощелевой экструзии с использованием двухшнекового экструдера-компаундера. В качестве сырья были использованы пластифицированный поливинилхлорид с константой Фикентчера, равной 71, бутадиен-нитрильный каучук с содержанием связанного акрилонитрила 31–35%, окисленный графит и ультрадисперсный гидроксид алюминия. Свойства сырья и полученных огнезащитных материалов были исследованы методами инфракрасной спектроскопии, термического анализа, сканирующей электронной микроскопии, а также при помощи механических испытаний, испытаний на воспламеняемость и вспенивание при термоударе.

Результаты. Представлены результаты исследований механических, термических и огнезащитных свойств полученных материалов в зависимости от содержания в них бутадиен-нитрильного каучука. Определена динамика вспенивания в температурном интервале от 300 до 800°C. Определена группа воспламеняемости. Приведена зависимость огнезащитных свойств от вязкости расплава огнезащитных материалов. Определены термические свойства в температурном интервале от 40 до 900°C.

Выводы. В исследовании установлено, что введение бутадиен-нитрильного каучука в огнезащитные материалы приводит к изменению ряда свойств: снижению плотности и твердости, снижению прочности на растяжение, увеличению относительного удлинения, росту вязкости расплава в 16 раз и, соответственно, снижению степени вспенивания в 1.43–1.65 раз. Установлено, что степень вспенивания имеет линейную зависимость от вязкости расплава огнезащитных материалов. Введение каучука приводит к повышению прочности пенококса в 4.8 раз. Термический анализ показал, что увеличение содержания каучука приводит к росту термостойкости с 222 до 236°C и стойкости к окислению вспененного графита в составе пенококса с 601 до 659°C. Наличие каучука не оказывает заметного влияния на воспламеняемость. Установлена группа воспламеняемости для всех составов — V-0.

Ключевые слова

огнезащитный материал, окисленный графит, интумесцентный материал, поливинилхлорид, пластификатор, степень вспенивания, прочность при растяжении, воспламеняемость, показатель текучести расплава

Поступила: 02.07.2025

Доработана: 29.11.2025

Принята в печать: 19.01.2026

Для цитирования

Галигузов А.А., Яшин Н.В., Авдеев В.В. Использование бутадиен-нитрильного каучука в составе интумесцентных огнезащитных материалов на основе пластифицированного поливинилхлорида. *Тонкие химические технологии*. 2026;21(1):73–89. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2026-21-1-73-89>

RESEARCH ARTICLE

The use of nitrile butadiene rubber in the composition of intumescent fire-retardant materials based on plasticized polyvinyl chloride

Andrey A. Galiguzov✉, Nikolay V. Yashin, Viktor V. Avdeev

Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, Moscow, 119991 Russia

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

Abstract

Objectives. To investigate the properties of intumescent fire-retardant materials based on plasticized polyvinyl chloride and oxidized graphite as functions of their content of nitrile butadiene rubber.

Methods. Intumescent fire-retardant materials with different contents of nitrile butadiene rubber (from 0 to 20 wt %) were obtained. The materials were prepared in the form of a sheet 38–52 mm wide and 1.5–1.9 mm thick by means of flat-die extrusion using a twin-screw compounding extruder. The raw materials used were plasticized polyvinyl chloride with a K-value of 71, nitrile butadiene rubber with a bound acrylonitrile content of 31–35%, oxidized graphite, and ultrafine aluminium hydroxide. The properties of the raw materials and the resulting fire-retardant materials were investigated using infrared spectroscopy, thermal analysis, scanning electron microscopy, as well as mechanical tests, flammability tests, and thermal shock foaming tests.

Results. The mechanical, thermal, and fire-retardant properties of the obtained materials were studied as functions of their contents of nitrile butadiene rubber. The dynamics of foaming in the temperature range from 300 to 800°C were also explored. The flammability rating was determined. The dependence of fire-retardant properties on the melt viscosity of fire-retardant materials was described. The thermal properties were found to be in the temperature range of 40 to 900°C.

Conclusions. The study found that the introduction of nitrile butadiene rubber into fire-retardant materials leads to a change in a number of properties: a decrease in density and hardness; a decrease in tensile strength; an increase in relative elongation; an increase in melt viscosity by 16 times; and, accordingly, a decrease in foaming rate by a factor of 1.43–1.65. It was established that the foaming rate has a linear dependence on the viscosity of the melt of fire-retardant materials. The introduction of rubber leads to an increase in the strength of foamed char by a factor of 4.8. Thermal analysis showed that increasing the rubber content leads to an increase in heat resistance from 222 to 236°C, and resistance to oxidation of foamed graphite in the composition of foamed char from 601 to 659°C. The presence of rubber does not have a noticeable effect on flammability. The established flammability rating for all compositions is V-0.

Keywords

fire-retardant material, oxidized graphite, intumescent material, polyvinyl chloride, plasticizer, foaming rate, tensile strength, flammability, melt flow index

Submitted: 02.07.2025

Revised: 29.11.2025

Accepted: 19.01.2026

For citation

Galiguzov A.A., Yashin N.V., Avdeev V.V. The use of nitrile butadiene rubber in the composition of intumescent fire-retardant materials based on plasticized polyvinyl chloride. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2026;21(1):73–89. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2026-21-1-73-89>

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время противопожарная защита конструкций и сооружений — актуальная задача для большинства объектов инженерно-технического обеспечения жизни населения и различных отраслей производства. В условиях пожара конструкции и сооружения испытывают значительные нагрузки, которые приводят к существенным разрушениям, принося колоссальный ущерб экономике страны. Для решения этой проблемы используют материалы пассивной огнезащиты на основе различных полимеров и антипиренов: краски, эмали, пропитки, пасты, ленты, профили и др. [1]. В последние несколько лет широкое применение нашли огнезащитные ленты и профили на основе поливинилхлорида (ПВХ) и интумесцентного графита [2–6]. Сфера их применения: противопожарные муфты (манжеты), огнезащитные материалы (ОЗМ) для противопожарных дверей, окон, вентиляционных коробов и воздуховодов, конструкций лифтов в объектах гражданского и промышленного назначения. В условиях термического удара такие материалы многократно вспениваются, образуя негорючий пенококс, который заполняет технологические проемы и зазоры, является тепловым барьером и препятствует распространению пламени. Известно, что эффективность интумесцентных ОЗМ зависит от комплекса факторов, а именно толщины пенококса, коэффициента вспенивания, свойств пенококса (структуры, химического состава, плотности сшивки, механической прочности, вязкоупругих свойств, плотности, пористости, теплопроводности и др.). В условиях пожара образующийся пенококс подвергается механическим воздействиям (растяжению, сжатию, сдвигу, ударным нагрузкам) вследствие различных факторов: расширения деталей металлических конструкций под действием теплового потока, вибрации, физического контакта с различными предметами (из-за падения предметов при пожаре), действия турбулентных потоков [7]. В связи с этим, одним из наиболее важных показателей является механическая прочность пенококса как в условиях максимальных температур эксплуатации, так и в динамике пожара.

Использование ПВХ в качестве полимерной основы в интумесцентных ОЗМ — актуальное направление при получении средств пассивной огнезащиты. Однако сам по себе ПВХ является жестким полимером. Применение пластификаторов позволяет придать конечному материалу требуемые свойства: эластичность, гибкость, морозостойкость. Пластифицированные материалы обладают меньшей вязкостью, что обеспечивает более низкие температуры переработки, высокую степень наполнения

и однородность смеси [8]. Однако недостатками таких полимерных материалов (ПМ) являются низкий кислородный индекс (КИ) (до 19–22%) и высокая дымообразующая способность [9], а также низкая долговечность, обусловленная наличием низкомолекулярного пластификатора, способного к выпотеванию на поверхности изделия [10]. Использование высокомолекулярных пластификаторов позволяет нивелировать или в ряде случаев полностью исключить эти недостатки [11].

Совместимость ПВХ с бутадиен-нитрильным каучуком (БНК) показана в ряде исследований [12–15]. ПМ на основе этих компонентов являются коммерческими продуктами на протяжении последних 80 лет [16]. В работе [17] показано, что ПВХ с БНК совмещается в любом соотношении при содержании акрилонитрила в каучуке 23–45%. Введение БНК в ПВХ позволяет получить ПМ со свойствами, характерными для эластомеров: повышенной стойкостью к маслам и растворителям, высокой прочностью на разрыв, сопротивлением истиранию, сопротивлением изгибу, повышенной остаточной деформацией при сжатии, стойкостью к миграции пластификатора и потере летучих. Так, замещение половины низкомолекулярного пластификатора диоктилфталата (ДОФ) на БНК в ПВХ пластике приводит к увеличению прочности при растяжении на 25% и увеличению относительного удлинения на 6%, снижению миграции пластификатора с 3% до 0.5%. Полное замещение низкомолекулярного пластификатора на БНК невозможно, т.к. пластифицирующий эффект наблюдается только при содержании БНК на уровне 30%, такие смеси не всегда являются удобными для переработки и наполнения ввиду высокой вязкости расплава [15].

ПМ на основе БНК и пластифицированного ПВХ характеризуются высокой термостабильностью: для комплексного материала этот показатель выше, чем для БНК, что связано с меньшей долей двойных связей в смеси и наличием хлора.

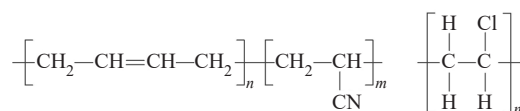


Рис. 1. Структурная формула БНК (слева) и ПВХ (справа)
Fig. 1. Structural formulas of nitrile butadiene rubber (NBR) (left) and polyvinyl chloride (PVC) (right)

Термическое окисление БНК — одностадийный процесс с температурой начала разложения 360°C [18]. В интервале 360–500°C происходит разрыв полимерной цепи и выделение продуктов

разложения, составляющих полимерную цепочку: полибутадиена и полиакрилонитрила, продуктов взаимодействия диеновых фрагментов с нитрильной группой [19, 20]. Этот интервал характеризуется наибольшей потерей массы — 87.7% [20]. В температурном интервале свыше 600°C происходит пиролиз с выделением бутадиена, акрилонитрила, бензола, 1,4-циклогептадиена, 4-винилциклогексена, бензонитрила и других насыщенных циклических продуктов [21]. При температуре до 900°C происходит полный распад БНК со значением коксового остатка, близким к нулю.

Термическое и термоокислительное разложение ПВХ — более сложный процесс. Чистый ПВХ начинает разлагаться при температуре 250°C. Эта стадия протекает в температурном интервале 250–350°C и сопровождается реакцией дегидрохлорирования с потерей массы до 65%. Кроме соляной кислоты, продуктами разложения являются бензол, толуол и другие ненасыщенные циклические углеводороды. На второй стадии (350–525°C) происходит крекинг и разложение дегидрохлорированных остатков с выделением полиеновых цепей [22]. В случае пластифицированного ПВХ на первой и второй стадиях происходит испарение низкомолекулярного пластификатора. Для индивидуальных веществ температуры кипения составляют: для ДОФ — 380°C, для диизонилфталата — 252°C, для диоктилтерефталата — 400°C, для пластификатора в составе ПМ температуры потери массы смещаются в более высокотемпературную область [23]. При температуре свыше 525°C происходит распад полиеновых цепей до толуола и других низкомолекулярных алкилбензолов. При температуре до 900°C выход коксового остатка составляет от 5 до 10% [24, 25].

Термическое разложение смесей ПВХ–БНК — двустадийный процесс. На первой и второй стадиях разложения потеря массы ниже, чем для индивидуальных компонентов. Значение коксового остатка при температуре 600°C в 3–4 раза выше, чем для ПВХ и БНК. Кривые потери массы носят не аддитивный характер относительно компонентов, составляющих смесь. В продуктах распада преобладают низкомолекулярные вещества — толуол, акрилонитрил, бутеннитрил, цианистый водород [20]. Вероятно, увеличение выхода коксового остатка происходит в результате образования свободных радикалов компонентов бинарной смеси и взаимодействия макромолекул до формирования полициклических структур.

При введении неорганических наполнителей в бинарную смесь (каолина, $Mg(OH)_2$) происходит снижение скорости разложения и смещение максимума разложения в область более высоких температур. Это происходит ввиду образования теплового барьера. Также происходит снижение количества выделяющегося HCl в результате реакции с наполнителем. При разложении происходит неаддитивное увеличение выхода коксового остатка [20]. Это явление также характерно и для полиолефинов и их сополимеров [26].

Выход коксового остатка и его механическая прочность — важные характеристики для интумесцентных ОЗМ. Они являются критическими, в особенности, в случае струйного пожара или возникновения турбулентного потока газов при эксплуатации интумесцентных материалов в реальных условиях. Высокая твердость и развитая трещиноватая структура приводит к быстрому разрушению и абляции пенококса, в то время как пенококс с низкой механической прочностью не обеспечивает длительной работоспособности при турбулентном режиме горения [7].

Ввиду вышесказанного необходимо отметить, что влияние содержания БНК в интумесцентных материалах на основе пластифицированного ПВХ и окисленного графита исследовано мало. Целью данной работы было изучение влияния содержания БНК на механические, термические и огнезащитные свойства интумесцентных ОЗМ на основе пластифицированного ПВХ и окисленного графита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В качестве объекта исследования были использованы интумесцентные ОЗМ различного состава, полученные из следующих компонентов:

Компонент 1: суспензионный ПВХ марки 271PC производства компании ПАО «СИБУР Холдинг» (Россия) (константа Фикентчера — 71.0 ± 1.0 , насыпная плотность — 0.46–0.57 г/см³), ТУ 20.16.30-001-83385954-2018;

Компонент 2: ДОФ производства компании ГК «ВутаХим» (Россия), сорт высший, ГОСТ 8728-88¹;

Компонент 3: комплексный стабилизатор на основе свинца марки РИТМИКС-2040/2 производства компании ООО «СХК» (Россия), ТУ 20.59.56-020-21996423-2020;

¹ ГОСТ 8728-88. Межгосударственный стандарт. Пластификаторы. Технические условия. М.: ИПК Издательство стандартов; 1990. [GOST 8728-88. Interstate Standard. Plasticizers. Specifications. Moscow: IPK Izdatelstvo standartov; 1990 (in Russ.).]

Таблица 1. Гранулометрический состав (мас. %) бисульфатного окисленного графита марки EG-250 (мм)**Table 1.** Particle size composition (wt %) of oxidized bisulphate graphite, EG-250 grade (mm)

Размер частиц, мм Particle size, mm	+1.0	-1.0 + 0.63	-0.63 + 0.4	-0.4 + 0.315	-0.315 + 0.2	-0.2 + 0.16	-0.16 + 0.1	-0.1 + 0.05	-0.05
Содержание, % Content, %	0	0	0.5	1.7	54.8	27.4	0.1	13.9	1.5

Компонент 4: БНК в виде порошка марки ПБНК-3365 производства компании ПАО «СИБУР Холдинг» (содержание связанного акрилонитрила — 31–35%, вязкость по Муни ML 1+4 при 100°C — 65 ед.), ТУ 38.30328-2008;

Компонент 5: ультрадисперсный гидроксид алюминия Al(OH)₃ марки TS303 (D50 — 3–6 мкм, влажность — 0.3%, потеря массы при прокаливании — 33.0–34.5%, pH водной суспензии 9.2, пикнометрическая плотность — 2.401 г/см³), ТУ 2322-001-23374430-2015;

Компонент 6: стеариновая кислота марки SA1860 (Китай);

Компонент 7: бисульфатный окисленный графит марки EG-250 (степень расширения — 250 см³/г, выход пенографита — 65%, влажность — 0.5%, pH водной вытяжки 2.9, пикнометрическая плотность — 1.587 г/см³, гранулометрический состав — см. табл. 1) производства компании Ningbo Borhe (Китай).

Методы

Для получения материалов был использован трехстадийный процесс.

Стадия 1: на первой стадии был получен порошкообразный пластикат ПВХ путем смешения компонентов 1–3 в соотношении 100 : 70 : 6 весовых частей (конечная температура смешения 110°C). Далее пластикат был кондиционирован при температуре 18–25°C в течение 24 ч.

Стадия 2: на второй стадии путем смешения порошков пластиката ПВХ и компонентов 4–7 было получено 5 составов с различным содержанием БНК. Во всех случаях суммарное содержание полимеров (пластикат ПВХ + БНК) было одинаковым и составляло 60 мас. %. В рамках этого суммарного содержания

долю БНК меняли таким образом, чтобы его содержание в конечном составе было 0, 5, 10, 15 и 20 мас. %. Суммарное содержание гидроксида алюминия и окисленного графита во всех составах было одинаковым (10 и 30% соответственно). Для оценки динамики изменения свойств ПМ при введении антипиренов также было получено 5 составов ПМ, в которых отсутствовали антипирены, при этом весовое соотношение между пластикатом ПВХ и БНК осталось прежним. Состав полученных смесей приведен в табл. 2.

Стадия 3: на третьей стадии каждая из полученных смесей (ОЗМ и ПМ) была экструдирована на двухшнековом экструдере с сонаправленным вращением шнеков ($D_{III} = 20$ мм, $L_{III}/D_{III} = 44$, где D_{III} и L_{III} — диаметр и длина шнека экструдера соответственно) при температуре 165–170°C и скорости вращения шнеков 170 об./мин с использованием Т-образной плоскощелевой фильеры. При экструзии фиксировали нагрузку на двигатель шнековой пары в процентах от максимального значения. Для формирования полотна был использован двухвалковый каландр с водоохлаждаемыми вальками. Таким образом, для каждого состава было получено полотно шириной 38–52 мм и толщиной 1.5–1.9 мм. Характеристики полученных материалов были определены согласно ряду методик.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Состав антипиренов

Для антипиренов были определены pH водной суспензии (для гидроксида алюминия — по ГОСТ 21119.3-91²) и водной вытяжки (для окисленного графита — по ГОСТ 17818.6-90³).

Исследование состава антипиренов было проведено с помощью инфракрасного (ИК) Фурье-спектрометра TENSOR 27 (Bruker, Германия)

² ГОСТ 21119.3-91. Межгосударственный стандарт. Общие методы испытаний пигментов и наполнителей. Определение pH водной суспензии. М.: ИПК Издательство стандартов; 1999. [GOST 21119.3-91. Interstate Standard. General methods of test for pigments and extenders. Determination of pH value of an aqueous suspension. Moscow: IPK Izdatelstvo standartov; 1999 (in Russ.).]

³ ГОСТ 17818.6-90. Государственный стандарт Союза ССР. Графит. Метод определения концентрации водородных ионов (pH) водной суспензии и водной вытяжки. М.: 1990. [GOST 17818.6-90. State Standard of the USSR. Graphite. Method for determination of hydrogen ions concentration of water suspension and water extract. Moscow; 1990 (in Russ.).]

Таблица 2. Состав (мас. %) ПМ и ОЗМ с различным содержанием БНК

Table 2. Composition (wt %) of polymer materials (PMs) and fire-retardant materials (FRMs) with various NBR contents

Шифр материала Material code	Компонент Component						
	ПВХ PVC	ДОФ DOP	Стабилизатор Stabilizer	Стеариновая кислота Stearic acid	БНК NBR	Al(OH) ₃	Окисленный графит Oxidized graphite
ПМ-0 PM-0	56.72	39.59	3.40	0.29	0	0	0
ПМ-5 PM-5	51.88	36.32	3.11	0.29	8.40	0	0
ПМ-10 PM-10	47.21	33.05	2.83	0.29	16.62	0	0
ПМ-15 PM-15	42.47	29.72	2.55	0.29	24.97	0	0
ПМ-20 PM-20	37.76	26.44	2.27	0.29	33.24	0	0
ОЗМ-0 FRM-0	34.06	23.84	2.04	0.18	0	9.88	30
ОЗМ-5 FRM-5	31.22	21.85	1.87	0.18	5.00	9.88	30
ОЗМ-10 FRM-10	28.37	19.87	1.70	0.18	10.00	9.88	30
ОЗМ-15 FRM-15	25.54	17.87	1.53	0.18	15.00	9.88	30
ОЗМ-20 FRM-20	22.70	15.88	1.36	0.18	20.00	9.88	30

с детектором DLaTGS в диапазоне 4000–400 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹. Использовался метод прессования таблеток с галогенидами щелочных металлов (KBr). Соотношение Al(OH)₃ : KBr = 1 : 500, соотношение (окисленный графит) : KBr = 1 : 850.

Плотность и твердость

Плотность (*D*) и твердость по Шору А (*H_A*) полученных материалов (ПМ и ОЗМ) определяли по ГОСТ 15139-69⁴ и ГОСТ 24621-2015⁵ соответственно.

⁴ ГОСТ 15139-69. Государственный стандарт Союза ССР. Пластмассы. Методы определения плотности (объемной массы). Переиздание: февраль 1988 г., с изменением № 1. М.: ИПК Издательство стандартов; 1988. [GOST 15139-69. State Standard of the USSR. Plastics. Methods for the determination of density (volume mass). Reprint, February, 1988, with correction 1. Moscow: IPK Izdatelstvo standartov; 1999 (in Russ.).]

⁵ ГОСТ 24621-2015. Межгосударственный стандарт. Пластмассы и эбонит. Определение твердости при вдавливании с помощью дюрометра (твердость по Шору). М.: Стандартиформ; 2016. [GOST 24621-2015. Interstate Standard. Plastics and ebonite. Determination of indentation hardness by means of a durometer (Shore hardness). Moscow: Standartinform; 2015 (in Russ.).]

Показатель текучести расплава

Для ОЗМ был определен показатель текучести расплава (ПТР) по ГОСТ 11645-2021⁶ с использованием аналитического пластометра XNR-400 при температуре 190°C и нагрузке 5.0 кг.

Прочность при растяжении

Для образцов ПМ и ОЗМ были определены прочность (σ_r) и относительное удлинение (ϵ_r) при растяжении согласно ГОСТ 270-75⁷. Испытание было проведено при комнатной температуре ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) на образцах типа II (подробное обозначение и габариты указаны в нормативной документации ГОСТ 270-75) с использованием универсальной испытательной машины серии HxK-S/U, модификация H5K-S (*Tinius Olsen*, Великобритания) при скорости перемещения (500 ± 50) мм/мин.

Термические свойства

Термические свойства сырья, ПМ и ОЗМ были определены с помощью термогравиметрического анализа в динамическом режиме в атмосфере воздуха ($60 \text{ см}^3/\text{мин}$) с использованием синхронного термоанализатора STA 449 (*Netzsch*, Германия) в температурном интервале 40–900°C при скорости подъема температуры 20 К/мин. По результатам термического анализа была определена термостойкость, для оценки которой были использованы значения температуры начала разложения T_1 и температуры максимальной скорости разложения T_{max} [5].

Степень вспенивания

Для образцов ОЗМ была определена степень вспенивания FR (foaming rate) в зависимости от заданной температуры изотермической выдержки. Испытание было проведено в атмосфере воздуха. Для определения данного показателя была использована методика, описанная в ГОСТ Р 59637-2021⁸. Образцы ОЗМ диаметром 40 ± 0.5 мм и фактической начальной толщиной T_0 , определенной штангенциркулем, помещались в полый

стальной цилиндр диаметром 41 мм и высотой 60 мм. Далее, установленный на стальной подложке, стальной цилиндр с образцом, помещался в муфельную печь, предварительно разогретую до заданной температуры. По истечении 5 мин стальной цилиндр извлекался из печи и остывал до комнатной температуры. Испытание было проведено для трех параллелей каждого образца. Высота исходного T_0 и вспененного T_1 образцов измерялась штангенциркулем.

Степень вспенивания была определена при температуре в диапазоне от 300 до 800°C (с шагом 100°C). Степень вспенивания FR была рассчитана согласно уравнению:

$$FR = [(T_1 - T_0)/T_0] \times 100\%.$$

В зависимости от заданной температуры выдержки была определена динамика вспенивания для каждого ОЗМ.

Для каждой заданной температуры печи от 300 до 800°C была определена скорость нагрева образца. Для этого в место расположения образца была установлена термопара, которая фиксировала значение температуры в динамике в интервале до 5 мин (рис. 2).

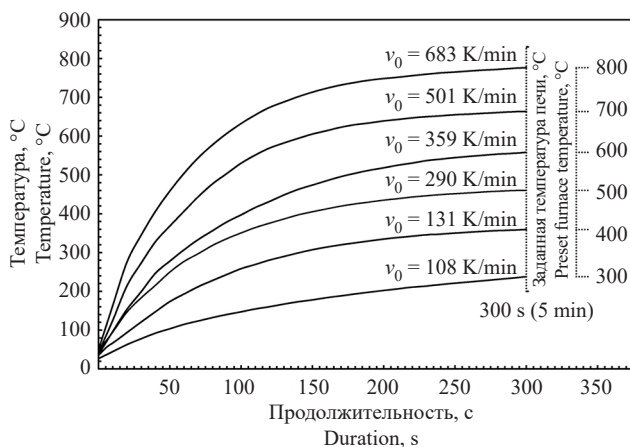


Рис. 2. Зависимость температуры образца ОЗМ от продолжительности выдержки при заданной температуре печи

Fig. 2. Dependence of the temperature of a FRM sample on the duration of holding at a preset furnace temperature

⁶ ГОСТ 11645-2021. Межгосударственный стандарт. Пластмассы. Методы определения показателя текучести расплава термопластов. М.: Российский институт стандартизации; 2021. [GOST 11645-2021. Interstate Standard. Plastics. Methods for determination of flow index of thermoplastics melt. Moscow: Russian Standardization Institute; 2025 (in Russ.).]

⁷ ГОСТ 270-75. Межгосударственный стандарт. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении. М.: Стандартинформ; 2008. [GOST 270-75. Interstate Standard. Rubber. Method of the determination elastic and tensile stress-strain properties. Moscow: Standartinform; 2008 (in Russ.).]

⁸ ГОСТ Р 59637-2021. Национальный стандарт Российской Федерации. Средства противопожарной защиты зданий и сооружений. Средства огнезащиты. Методы контроля качества огнезащитных работ при монтаже (нанесении), техническом обслуживании и ремонте. М.: Российский институт стандартизации; 2021. [GOST R 59637-2021. National Standard of the Russian Federation. Fire protection means for buildings and structures. Means of fire protection. Methods of quality control of fire-retardant works during installation (application), maintenance and repair. Moscow: Russian Standardization Institute; 2021 (in Russ.).]

Как видно на рис. 2, чем выше заданная температура печи, тем выше скорость нагрева образца в начальный момент времени (v_0). Известно, что температура — ключевой фактор в процессе вспенивания интумесцентного графита: с ее ростом происходит рост степени вспенивания и снижение насыпной плотности вспененного графита [27].

Механическая прочность пенококка

Для образцов ОЗМ, вспененных при температуре 600°C, была определена механическая прочность пенококка (σ_p). Для испытания была использована методика, описанная в [28]. Образец пенококка был помещен между двумя горизонтальными пластинами, закрепленными в соответствующей траверсе испытательной машины. Испытание было проведено при комнатной температуре с использованием универсальной испытательной машины серии HxK-S/U, модификации H5K-S при скорости перемещения 2.5 мм/мин с погрешностью силоизмерителя ± 2.5 Н. Каждый образец был испытан таким образом, что конечное расстояние между пластинами было 2 мм. Вследствие того, что пенококк подобных ОЗМ имеет градиентную структуру и его верхняя и средняя части по высоте имеют наибольшую пористость [6], расчеты были сделаны на 75% деформации (для нижней части образца пенококка).

Воспламеняемость

Для образцов ОЗМ была определена воспламеняемость согласно UL-94 «Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances»⁹. Для испытания из фрагментов экструдированного полотна ОЗМ были вырезаны образцы длиной 125 ± 5 мм, шириной 13.0 ± 0.5 мм и толщиной 1.5–1.9 мм. Далее образцы были кондиционированы при температуре $23 \pm 2^\circ\text{C}$ и относительной влажности $50 \pm 5\%$ в течение 48 ч. Все образцы были испытаны на соответствие показателю воспламеняемости V-0: вертикальное расположение образца; высота пламени газовой горелки 20 мм; самогашение пламени образца в течение 10 с после удаления пламени горелки; горящие капли не допускаются; послесвечение — 30 с. В рамках одного испытания было испытано три параллельных образца.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Структура и морфология порошков антипиренов, изломов образцов ПМ и ОЗМ были исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA3 LMU (*Tescan Orsay Holding*, Чехия) при ускоряющем напряжении 20 В.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследуемые ОЗМ часто используются в виде эластичных профилей и лент в конструкциях различного назначения, поэтому при их рассмотрении эксплуатационные свойства не ограничиваются огнезащитными характеристиками, а включают и физико-механические свойства. В табл. 3 приведены результаты определения характеристик полученных ПМ и ОЗМ.

В настоящей работе мы исследовали влияние БНК на плотность, твердость по Шору А и прочность при растяжении.

Для оценки влияния свойств антипиренов на механические свойства ОЗМ для окисленного графита и гидроксида алюминия была проведена ИК-спектроскопия, определен показатель кислотности, проведено СЭМ исследование частиц антипиренов.

Согласно ИК-спектру (рис. 3), бисульфатный окисленный графит марки EG-250 характеризуется наличием ряда функциональных групп: О–Н (3438 см^{-1}), карбоксильной $-\text{COOH}$ (1388 см^{-1}), карбонильной $-\text{C=O}$ (1700 см^{-1}), ароматической C=C группы (1633 см^{-1}). Несколько полос в области от $1050\text{--}950\text{ см}^{-1}$ могут соответствовать колебаниям группы S=O , их низкая интенсивность связана с низкой концентрацией этих групп в составе окисленного графита. Полоса 1114 см^{-1} может соответствовать как кислород-содержащей группе C-O , так и асимметричным колебаниям SO_4^{2-} [29–31]. Гидроксильные группы находятся на поверхности базальных слоев. Судя по высокой интенсивности пика 3438 см^{-1} , их содержание велико.

ИК-спектр поглощения ультрадисперсного гидроксида алюминия марки TS 303 (рис. 4) характеризуется наличием, главным образом, полос валентных (в диапазоне от 3620 до 3382 см^{-1}) и деформационных колебаний (1022 и 970 см^{-1}) HO -группы. Полосы в диапазоне от 650 до 515 см^{-1} соответствуют деформационным колебаниям HO -группы и колебаниям AlO -группы [32].

⁹ UL 94 BULLETIN-2018 UL Standard for Safety Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances. Underwriters Laboratories Inc. (UL). Northbrook, IL. Fifth Edition, Dated October 29, 1996.

Таблица 3. Свойства полученных ПМ и ОЗМ
Table 3. Properties of the obtained PMs and FRMs

Шифр материала Material code	Содержание БНК NBR content	ПТР, г/10 мин MFI, g/10 min	D, г/см ³ D, g/cm ³	H _A , у.е. H _A , c.u.	σ _t , МПа σ _p , МПа	ε _t , %	σ _f , МПа σ _p , МПа	Термические свойства Thermal analysis data			UL-94
								T _{onset} , °C	T _{peak} , °C	Остаток при 900°C, % Residue at 900°C, %	
ПМ-0 PM-0	0	35.0	1.236	61	10.9	249.7	—	—	—	—	—
ПМ-5 PM-5	8.40	27.7	1.236	59	10.9	355.6	—	—	—	—	—
ПМ-10 PM-10	16.62	17.0	1.219	55	10.8	386.1	—	—	—	—	—
ПМ-15 PM-15	24.97	8.8	1.175	49	10.6	421.9	—	—	—	—	—
ПМ-20 PM-20	33.24	2.9	1.085	41	9.5	465.6	—	—	—	—	—
ОЗМ-0 FRM-0	0	14.6	1.382	77	6.2	152.4	129.2	222	253	9.47	V-0
ОЗМ-5 FRM-5	5.00	9.4	1.423	77	6.0	211.6	315.6	226	254	8.74	V-0
ОЗМ-10 FRM-10	10.00	5.0	1.405	75	5.8	254.8	321.4	228	260	8.80	V-0
ОЗМ-15 FRM-15	15.00	2.9	1.367	73	5.1	314.2	448.4	233	264	8.49	V-0
ОЗМ-20 FRM-20	20.00	0.9	1.350	69	4.6	384.6	615.4	236	264	9.43	V-0

Примечание: ПТР — показатель текучести расплава; D — плотность; H_A — твердость по Шору А; σ_t — прочность при растяжении; ε_t — относительное удлинение при растяжении; σ_f — механическая прочность пенококса; T_{onset} — температура начала разложения; T_{peak} — температура, соответствующая максимальной скорости разложения; UL-94 — группа воспламеняемости согласно UL-94.

Note: MFI, melt flow index; D, density; H_A, Shore A hardness; σ_t, tensile strength; ε_t, relative tensile elongation; σ_p, mechanical strength of foamed char; T_{onset}, onset degradation temperature; T_{peak}, temperature of the maximum degradation rate; and UL-94, flammability rating according to UL-94.

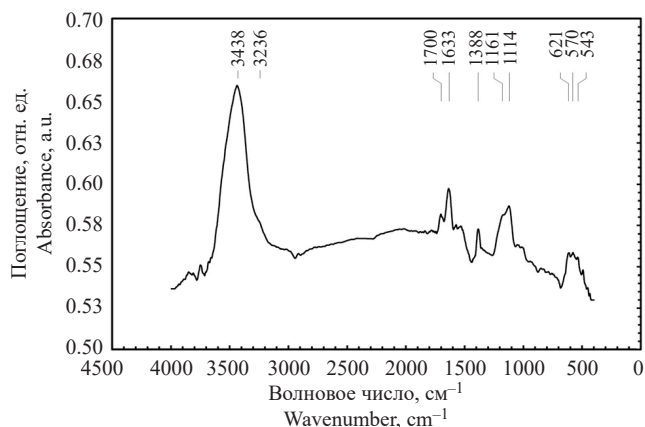


Рис. 3. ИК-спектр поглощения бисульфатного окисленного графита марки EG-250

Fig. 3. IR absorption spectra of oxidized bisulfate graphite, EG-250 grade

Антипирены имеют различные показатели кислотности: рН водной вытяжки/суспензии составляет 2.9 и 9.2 для окисленного графита и гидроксида алюминия соответственно.

СЭМ-изображения частиц антипиренов приведены на рис. 5 и 6.

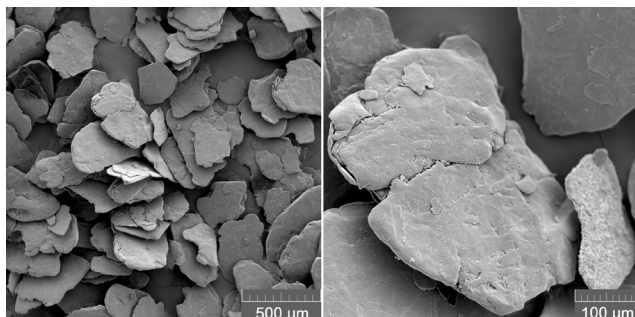


Рис. 5. СЭМ-изображения частиц окисленного графита марки EG-250

Fig. 5. Scanning electron microscopy (SEM) images of oxidized bisulfate graphite, EG-250 grade

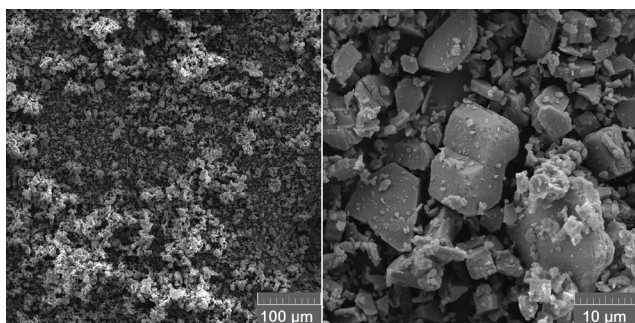


Рис. 6. СЭМ-изображения частиц ультрадисперсного гидроксида алюминия марки TS 303

Fig. 6. SEM images of ultrafine aluminium hydroxide, TS 303 grade

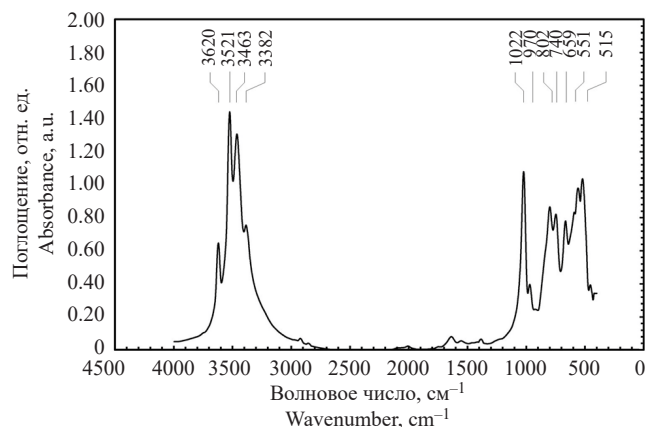


Рис. 4. ИК-спектр поглощения ультрадисперсного гидроксида алюминия марки TS 303

Fig. 4. IR absorption spectra of ultrafine aluminium hydroxide, TS 303 grade

Как видно из табл. 3 и рис. 7, увеличение содержания БНК приводит к снижению плотности на 12% для ПМ, тогда как для ОЗМ этот показатель практически не изменяется (снижается на 2.3%).

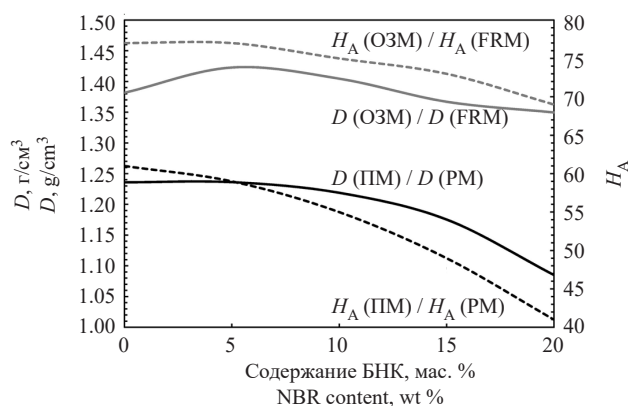


Рис. 7. Изменение плотности D и твердости по Шору H_A для ПМ и ОЗМ в зависимости от содержания БНК

Fig. 7. Dependencies of the density D and Shore A hardness H_A of PMs and FRMs on NBR content

Введение антипиренов в заданном количестве приводит к увеличению плотности, в среднем, на 12–25% в результате введения более плотных наполнителей, плотность которых составляет 1.587 и 2.401 г/см³ для окисленного графита и гидроксида алюминия соответственно.

Что касается твердости по Шору А, то увеличение содержания БНК приводит к снижению показателя для ПМ и ОЗМ на 33 и 10% соответственно (рис. 7). Характер этого изменения обусловлен твердостью БНК 49 у.е., который выполняет функцию высокомолекулярного пластификатора, повышая подвижность макромолекул ПВХ, тем самым приводя к снижению сопротивления продавливанию [33]. Введение

антипиренов приводит к увеличению твердости в 1.3–1.7 раза. Такое изменение характерно для ПМ на основе ПВХ применительно к широкому ряду наполнителей при большой степени наполнения [34]. В ОЗМ наполнитель усиливает связь между макромолекулами, затрудняя их «скольжение» относительно друг друга. Как видно на рис. 7, характер изменения твердости для ПМ и ОЗМ отличается между собой: для ПМ и ОЗМ значение H_A в рассматриваемом интервале снижается на 33 и 10% соответственно. Это может быть связано с тем, что по мере увеличения содержания БНК в ОЗМ возрастает связь между наполнителями и звеньями полимерных цепей.

Результаты определения прочностных характеристик показали, что при увеличении содержания БНК в ПМ и ОЗМ прочность при растяжении σ_t снижается на 13 и 25%, в то время как относительное удлинение при растяжении ϵ_t возрастает в 1.9 и 2.5 раза соответственно. Введение антипиренов приводит к снижению σ_t и ϵ_t в 1.8–2.1 и 1.2–1.7 раза соответственно (рис. 8).

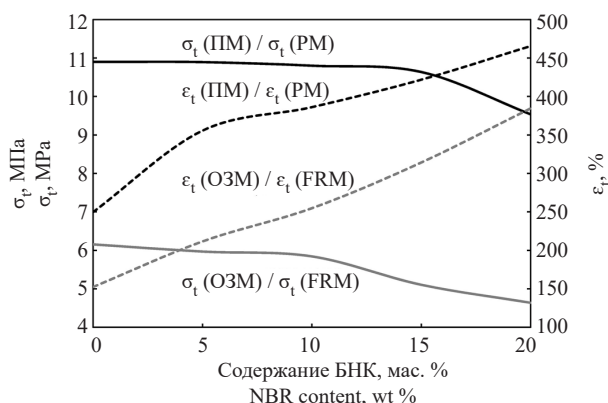


Рис. 8. Изменение прочности σ_t и относительного удлинения при растяжении ϵ_t для ПМ и ОЗМ в зависимости от содержания БНК

Fig. 8. Dependencies of the density σ_t and relative tensile elongation ϵ_t of PMs and FRMs on NBR content

В случае ПМ происходит неравномерное снижение σ_t : в интервале до 15 мас. % (из расчета на состав ОЗМ) показатель практически не изменяется, что согласуется литературными данными [13], тогда как при содержании 20 мас. % снижается на 13%.

Влияние наполнителей на прочностные свойства ПМ на основе ПВХ изучено на примере широкого ряда материалов. Отмечается, что при выборе наполнителя руководствуются его совместимостью с ПМ, которая зависит от адгезии на границе раздела фаз полимер-наполнитель [35] и, по меньшей мере, еще от двух факторов: химического взаимодействия на границе раздела и формы и размера частиц наполнителя.

ПВХ обладает слабыми кислотными свойствами, его α -водородные атомы могут формировать связь с протон-акцепторными веществами [36]. Способ повышения прочности на межфазной границе основан на увеличении количества гидроксильных групп на поверхности наполнителя [37, 38]. На поверхности раздела фаз ПВХ взаимодействует с наполнителями с основными свойствами, которые содержат реакционноспособные HO-группы. Напротив, наполнители, обладающие явно выраженными кислотными свойствами, показывают плохую совместимость с ПВХ [37]. Согласно ИК-спектроскопии (рис. 3), окисленный графит характеризуется большим содержанием поверхностных HO-групп. При этом данный антипирен характеризуется кислой средой водной вытяжки (рН 2.9). Однако необходимо отметить, что кислая среда водной вытяжки определяется наличием остаточного содержания серной кислоты. Серная кислота и гидросульфат-анионы хорошо вымываются водой из межслоевого пространства окисленного графита, переходя в раствор при определении рН, в то время как HO-группы имеют прочную связь с атомами углерода в кристаллической решетке графита. В целом, на основании интенсивности пиков на ИК-спектре окисленного графита можно сказать, что этот антипирен имеет основные свойства.

Гидроксид алюминия также имеет основные свойства благодаря наличию HO-групп (рис. 4). Тем не менее, несмотря на видимую химическую совместимость материалов, введение антипиренов в ПМ вызывает снижение прочностных характеристик. Известно, что размер и форма частиц влияют на свойства ПМ при деформации, в особенности, при растяжении. При испытании в динамике происходит кавитация, то есть отслаивание, приводящее к образованию полостей вблизи поверхности наполнителя [39]. Согласно [40, 41], размер частиц наполнителя определяет формирование дефектов на поверхности раздела фаз матрица-наполнитель в форме либо овальных, либо ромбовидных пор. Первые образуются при размере частиц наполнителя до 100 мкм, их наличие не снижает механические свойства, вторые — при размере частиц наполнителя более 100 мкм. В этом случае возникают дефекты, которые вначале растут как овальные поры, а затем трансформируются в поры ромбовидной формы. Они являются микротрещинами, растущими поперек направления вытяжки. Это приводит к раннему разрушению ПМ. При растяжении отслаивание матрицы происходит по ромбовидным дефектам, что сказывается на характерном снижении прочности. На основании вышесказанного

можно сделать вывод, что, несмотря на химическую совместимость антипиренов с ПМ, именно размер частиц окисленного графита определяет падение прочности у ОЗМ.

В настоящей работе проведено сравнение степени вспенивания ОЗМ в зависимости от содержания в них БНК, в том числе в зависимости от заданной температуры изотермической выдержки (скорости нагрева образца, см. рис. 2). Из результатов видно, что с ростом содержания БНК от 0 до 20% степень вспенивания снижается в 1.43–1.65 раз. Увеличение температуры выдержки приводит к возрастанию степени вспенивания ОЗМ, что характерно для окисленного графита [27]. Как видно на рис. 9, процесс вспенивания ОЗМ можно разделить на два этапа: 1) до температуры 400°C, когда происходит резкое вспенивание образцов для всех составов ОЗМ, и 2) после температуры 400°C, когда происходит плавное вспенивание при незначительном изменении высоты образцов. В интервале температур 700–800°C происходит снижение высоты образцов ввиду окисления пенококса. Это особенно характерно для образца с большой высотой пенококса, когда его верхняя часть подвержена воздействию окислительной среды (образец ОЗМ-0).

Скорость вспенивания — важный параметр огнезащитных материалов, определяющий их эксплуатационные свойства. Как было отмечено выше, сферы применения рулонных ОЗМ — противопожарные двери, противопожарные муфты и т.д., где одним из показателей огнезащитной эффективности является инерционность полного срабатывания, определяющая предел огнестойкости (ГОСТ Р 53306-2009¹⁰). Как видно на рис. 9, содержание БНК в ОЗМ влияет на максимальную степень и скорость вспенивания. Во всем интервале температур с увеличением содержания БНК снижается степень вспенивания, что может быть связано с ростом вязкости расплава ОЗМ в ряду ОЗМ-0, ..., ОЗМ-20 (табл. 3). Как было отмечено в работах [6, 42], лимитирующей стадией процесса пенообразования является зародышеобразование в объеме жидкой фазы: зародыши газовых пузырьков образуются в объеме ПМ при его переходе в вязкотекучее состояние с определенным значением вязкости. На рис. 10 приведена зависимость степени вспенивания при различных температурах от показателя текучести расплава ОЗМ.

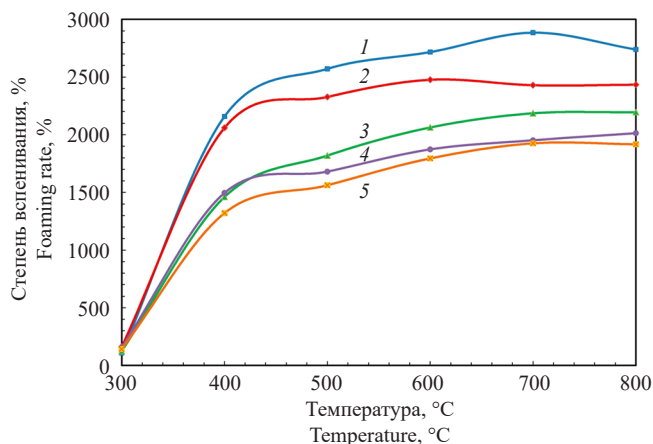


Рис. 9. Степень вспенивания ОЗМ в зависимости от содержания БНК и температуры изотермической выдержки: (1) ОЗМ-0, (2) ОЗМ-5, (3) ОЗМ-10, (4) ОЗМ-15, (5) ОЗМ-20

Fig. 9. Dependencies of the foaming rate of FRM on specified isothermal holding temperature at various NBR contents: (1) FRM-0, (2) FRM-5, (3) FRM-10, (4) FRM-15, and (5) FRM-20

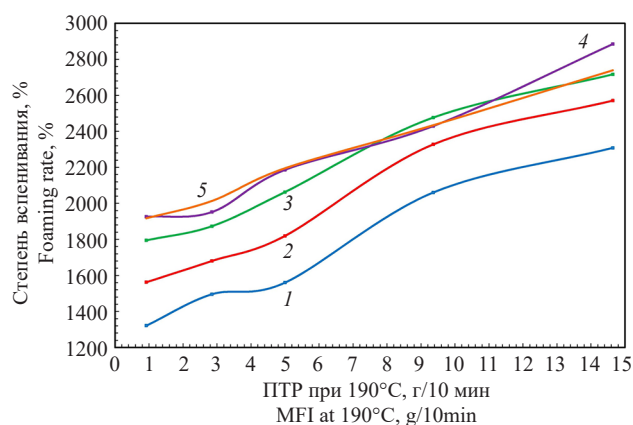


Рис. 10. Степень вспенивания ОЗМ в зависимости от их ПТР при различных содержаниях БНК и температурах изотермической выдержки: (1) 400°C, (2) 500°C, (3) 600°C, (4) 700°C, (5) 800°C

Fig. 10. Dependence of the foaming rate of FRMs on their melt flow index (MFI) at different NBR contents and various specified isothermal holding temperatures: (1) 400°C, (2) 500°C, (3) 600°C, (4) 700°C, and (5) 800°C

Как видно из полученных результатов, во всем интервале температур степень вспенивания ОЗМ имеет, в целом, линейную зависимость от их ПТР.

Прикладной интерес вызывает влияние содержания БНК в ОЗМ на прочность пенококса. Как

¹⁰ ГОСТ Р 53306-2009. Национальный стандарт Российской Федерации. Узлы пересечения ограждающих строительных конструкций трубопроводами из полимерных материалов. Метод испытаний на огнестойкость. М.: Стандартинформ; 2019. [GOST R 53306-2009. National Standard of the Russian Federation. Enclosing building structures crossing junction points by using pipe, which is made of polymeric materials. Fire resistance test. Moscow: Standartinform; 2019 (in Russ.).]

показано на рис. 11 и в табл. 3, увеличение содержания БНК в ОЗМ от 0 до 20% приводит к росту прочности пенококса на сжатие в 4.7 раз.

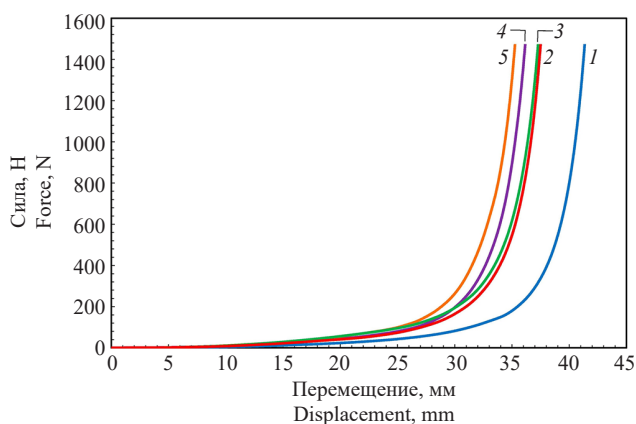


Рис. 11. Зависимость нагрузки при сжатии в результате перемещения от содержания БНК для: (1) ОЗМ-0, (2) ОЗМ-5, (3) ОЗМ-10, (4) ОЗМ-15, (5) ОЗМ-20

Fig. 11. Compressive load *versus* displacement curves for FRMs with various NBR contents: (1) FRM-0, (2) FRM-5, (3) FRM-10, (4) FRM-15, and (5) FRM-20

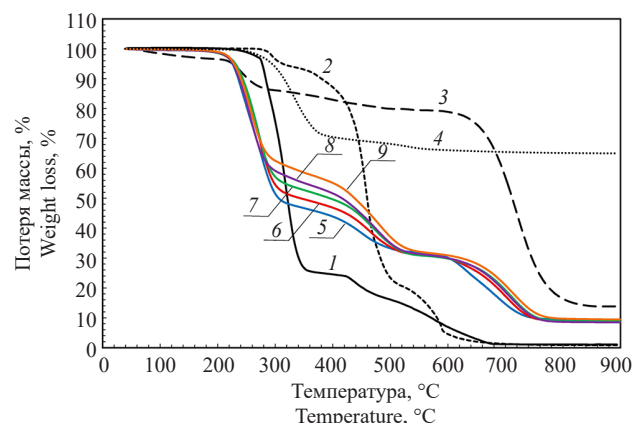


Рис. 12. Кривая потери массы исходных материалов и образцов ОЗМ в температурном интервале 40–900°C: (1) пластикат ПВХ, (2) БНК, (3) окисленный графит, (4) гидроксид алюминия, (5) ОЗМ-0, (6) ОЗМ-5, (7) ОЗМ-10, (8) ОЗМ-15, (9) ОЗМ-20

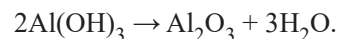
Fig. 12. Weight loss curve of the initial materials and FRM samples at 40–900°C: (1) PVC plasticate, (2) NBR, (3) oxidized graphite, (4) aluminium hydroxide, (5) FRM-0, (6) FRM-5, (7) FRM-10, (8) FRM-15, and (9) FRM-20

Это может быть связано с тем, что при совместном пиролизе ПВХ и БНК происходит взаимодействие продуктов разложения ПВХ и БНК до образования конденсированных соединений. Кроме того, в ПМ с повышением содержания БНК снижается доля легкокипящего низкомолекулярного пластификатора, что приводит к увеличению термостабильности

и смещению процессов пиролиза в более высокотемпературную область [43].

Как видно на рис. 12 и в табл. 3, введение БНК приводит к изменению процесса пиролиза ОЗМ в окислительной атмосфере.

С увеличением содержания БНК температура начала разложения ОЗМ возрастает с 222 до 236°C, что связано с высокой термостойкостью БНК (280°C). Температура, соответствующая максимальной скорости разложения на этой стадии, также возрастает — с 253 до 264°C. Согласно рис. 12, характер протекания первой стадии разложения всех рассматриваемых ОЗМ (дегидрохлорирование) является схожим. В температурном интервале 300–500°C происходит преимущественно пиролиз БНК: с ростом его содержания в ОЗМ на данной стадии увеличивается потеря массы (с 14.7 до 26.3%). В температурном интервале 600–750°C происходит окисление вспененного графита в составе ОЗМ: наличие БНК приводит к смещению процесса окисления в высокотемпературную область — температура начала окисления возрастает с 601°C (для ОЗМ-0) до 659°C (для ОЗМ-20). Содержание БНК не оказывает значительного влияния на остаток после окисления в интервале до 900°C, содержание которого находится в диапазоне 8.74–9.47%. Содержание Al(OH)₃ в ОЗМ составляет 9.88%. Его разложение происходит по уравнению:



При распаде образуется Al₂O₃ до содержания в ОЗМ 6.4%. Разница определяется ненулевым остатком после окисления вспененного графита в составе ОЗМ.

Что касается воспламеняемости рассматриваемых ОЗМ, то наличие БНК в них не оказывает заметного влияния на данный показатель. Для всех материалов при испытании по UL-94 затухание происходит в течение не более 1–2 с, что определяется высоким содержанием антипиренов, главным образом, окисленного графита. Установленная группа воспламеняемости для всех составов — V-0.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В исследовании установлено, что в результате увеличения доли БНК в ОЗМ наблюдается снижение плотности и твердости (на 2.3 и 10%), снижение прочности на растяжение на 25% и увеличение относительного удлинения в 2.5 раза. Введение антипиренов приводит к повышению плотности, в среднем, на 12–25%, повышению твердости в 1.3–1.7 раз, к снижению прочности и относительного удлинения при растяжении в 1.8–2.1 и 1.2–1.7 раза соответственно. Исследование

огнезащитных свойств показало, что увеличение содержания каучука приводит к снижению степени вспенивания в 1.43–1.65 раз в температурном интервале от 400 до 800°C. Увеличение содержания каучука от 0 до 20% приводит к росту вязкости расплава ОЗМ в 16 раз, что сказывается на степени вспенивания. Установлено, что степень вспенивания в температурном интервале от 400 до 800°C имеет линейную зависимость от вязкости расплава ОЗМ. При введении каучука происходит повышение прочности пенококса в 4.8 раз. Термический анализ показал, что увеличение содержания каучука приводит к росту термостойкости с 222 до 236°C и стойкости к окислению вспененного графита в составе пенококса с 601 до 659°C. Содержание БНК не оказывает значительного влияния на остаток после окисления в интервале до 900°C. Его значение находится в диапазоне 8.74–9.47%. Наличие БНК в ОЗМ не оказывает заметного влияния на воспламеняемость. Установленная группа воспламеняемости для всех составов — V-0. Полученные результаты исследования имеют большой практический интерес, т.к. на их основании возможно проводить прогнозирование оптимального состава при получении интумесцентных ОЗМ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зарубина Л.П. *Защита зданий, сооружений и конструкций от огня и шума. Материалы, технологии, инструменты и оборудование*. М.: Инфра-Инженерия; 2015. С. 7–168.
2. Focke W.W., Muiambo H., Mhike W., Kruger H.J., Ofosu O. Flexible PVC flame retarded with expandable graphite. *Polym. Degrad. Stab.* 2014;100:63–69. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.12.024>
3. Qu H., Wu W., Xie J., Xu J. A novel intumescent flame retardant and smoke suppression system for flexible PVC. *Polym. Adv. Technol.* 2011;22(7):1174–1181. <https://doi.org/10.1002/pat.1934>
4. Халтуринский Н.А., Новиков Д.Д., Жорина Л.А., Компаниец Л.В., Рудакова Т.А. Влияние интумесцентных антипиренов на горючесть ПВХ пластикатов. *Химическая физика и мезоскопия*. 2009;11(1):22–27.
5. Галигузов А.А., Яшин Н.В., Авдеев В.В. Термостойкость огнезащитных материалов на основе ПВХ-пластикатов различного состава. *Пластические массы*. 2023;11-12:21–25. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2023-11-12-21-25>
6. Галигузов А.А., Сердан (мл.) А.А., Яшин Н.В., Авдеев В.В. Влияние состава ПВХ-пластиката на эксплуатационные свойства и огнезащитную эффективность полимерных материалов на его основе. *Пожаровзрывобезопасность*. 2023;32(5):26–39. <https://doi.org/10.22227/0869-7493.2023.32.05.26-39>
7. Jimenez M., Duquesne S., Bourbigot S. Multiscale Experimental Approach for Developing High-Performance Intumescent Coatings. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006;45(13):4500–4508. <https://doi.org/10.1021/ie060040x>

Благодарности

Исследование выполнено в рамках государственного задания МГУ им. М.В. Ломоносова, регистрационный номер АААА-А21-121011590086-0.

Acknowledgments

The study was conducted under the State Assignment of the Lomonosov Moscow State University, project АААА-А21-121011590086-0.

Вклад авторов

А.А. Галигузов — проведение экспериментальной работы, подготовка графических материалов, анализ результатов, написание отдельных разделов.

Н.В. Яшин — написание введения, планирование экспериментальной работы.

В.В. Авдеев — научное редактирование, формулировка выводов.

Authors' contributions

A.A. Galiguzov — conducting experiments, preparing graphic materials, analyzing results, writing individual sections.

N.V. Yashin — writing the introduction, planning the experiments.

V.V. Avdeev — scientific editing, formulating the conclusions.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

REFERENCES

1. Zarubina L.P. *Zashchita zdaniy, sooruzhenii i konstruktssii ot ognya i shuma. Materialy, tekhnologii, instrumenty i oborudovanie (Protection of Buildings, Structures, and Constructions from Fire and Noise. Materials, Technologies, Tools, and Equipment)*. Moscow: Infra-Inzheneriya; 2015. P. 7–168 (in Russ.).
2. Focke W.W., Muiambo H., Mhike W., Kruger H.J., Ofosu O. Flexible PVC flame retarded with expandable graphite. *Polym. Degrad. Stab.* 2014;100:63–69. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.12.024>
3. Qu H., Wu W., Xie J., Xu J. A novel intumescent flame retardant and smoke suppression system for flexible PVC. *Polym. Adv. Technol.* 2011;22(7):1174–1181. <https://doi.org/10.1002/pat.1934>
4. Khalturinskii N.A., Novikov D.D., Zhorina L.A., Kompaniets L.V., Rudakova T.A. The Effect of the Intumescent F.R. on the Flammability of PVC Plasticates. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya = Chemical Physics and Mesoscopics*. 2009;11(1):22–27 (in Russ.).
5. Galiguzov A.A., Yashin N.V., Avdeev V.V. Thermal stability of fire-retardant materials based on PVC compounds of various compositions. *Plasticheskie massy*. 2023;11-12:21–25 (in Russ.). <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2023-11-12-21-25>
6. Galiguzov A.A., Serdan (jr.) A.A., Yashin N.V., Avdeev V.V. Influence of PVC compound composition on the performance properties and flame retardant efficiency of polymer materials. *Pozharovzryvobezopasnost = Fire and Explosion Safety*. 2023;32(5):26–39 (in Russ.). <https://doi.org/10.22227/0869-7493.2023.32.05.26-39>

8. Biron M. 2-Plastics Overview. In: *A Practical Guide to Plastics Sustainability. Concept, Solutions, and Implementation*. Oxford, UK: Elsevier; 2020. P. 45–85. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821539-5.00002-1>
9. Carty P., White S. The effect of DOP plasticizer on smoke formation in poly(vinyl chloride). *Polymer*. 1992;33(5):1110–1111. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(92\)90033-S](https://doi.org/10.1016/0032-3861(92)90033-S)
10. Tüzüm Demir A.P., Ulutan S. Migration of phthalate and non-phthalate plasticizers out of plasticized PVC films into air. *J. Appl. Polym. Sci.* 2013;128(3):1948–1961. <https://doi.org/10.1002/app.38291>
11. Лавров Н.А., Белухичев Е.В. Полимерные смеси на основе поливинилхлорида (обзор). *Пластические массы*. 2020;3-4: 55–59. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2020-3-4-55-59>
12. George K.E., Joseph R., Francis D.J. Studies on NBR/PVC blends. *J. Appl. Polym. Sci.* 1986;32(1):2867–2873. <https://doi.org/10.1002/APP.1986.070320102>
13. Milner P.W. Modification of PVC with NBR. In: Whelan A., Goff J.P. (Eds.) *Developments in Plastics Technology-4*. Dordrecht, NL: Springer; 1989. P. 99–137. https://doi.org/10.1007/978-94-009-1101-7_3
14. Xiaojiang Z., Pu H.H., Yafei L. Morphology and properties of blended NBR/PVC/BR elastomers. *J. Polym. Sci. Part C: Polymer Letters*. 1988;26(6):255–258. <https://doi.org/10.1002/pol.1988.140260601>
15. Thomas N.L., Harvey R.J. PVC/nitrile rubber blends. *Prog. Rubber Plast. Tech.* 2001;17(1):1–12. <https://doi.org/10.1177/147776060101700101>
16. Perera M.C.S., Ishiaku U.S., Ishak Z.A.M. Thermal degradation of PVC/NBR and PVC/ENR50 binary blends and PVC/ENR50/NBR ternary blends studied by DMA and solid state NMR. *Polym. Degrad. Stab.* 2000;68(3):393–402. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(00\)00024-0](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(00)00024-0)
17. Zakrzewski G.A. Investigation of the compatibility of butadiene—acrylonitrile copolymers with poly(vinyl chloride). *Polymer*. 1973;14(8):347–351. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(73\)90018-9](https://doi.org/10.1016/0032-3861(73)90018-9)
18. Alneamah M., Almaamori M. Study of Thermal Stability of Nitrile Rubber/Polyimide Compounds. *Int. J. Mater. Chem.* 2015;5(1):1–3. <https://doi.org/10.5923/j.ijmc.20150501.01>
19. Levine Y., Chetrit E., Fishman Y., Siyum Y., Rabaev M., Fletcher A., Tartakovsky K. A novel approach to plasticizer content calculation in an acrylonitrile-butadiene rubber real-time aging study (NBR). *Polym. Test.* 2023;124:108091. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2023.108091>
20. Pappa A., Miki K., Agapiou A., Karma S., Pallis G.C., Statheropoulos M., Burke M. TG–MS analysis of nitrile butadiene rubber blends (NBR/PVC). *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2011;92(1):106–110. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.05.003>
21. Choi S.-S., Han D.-H. Pyrolysis behaviors of poly(acrylonitrile-co-butadiene) with differing microstructures. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2007;80(1):53–60. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.12.032>
22. Yu J., Sun L., Ma C., Qiao Y., Yao H. Thermal degradation of PVC: A review. *Waste Manag.* 2016;48:300–314. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.11.041>
23. Marcilla A., García J.C., Beltrán M. 9 – Plasticization Steps. In: Wypych G. (Ed.) *Handbook of Plasticizers*. Toronto: ChemTec Publishing; 2017. P. 195–208. <https://doi.org/10.1016/B978-1-895198-97-3.50011-1>
24. Khoshnoud P., Abu-Zahra N. Kinetics of thermal decomposition of PVC/fly ash composites. *Int. J. Polym. Anal. Ch.* 2017;23(2): 170–80. <https://doi.org/10.1080/1023666X.2017.1404668>
25. Ye L., Li T., Hong L. Understanding enhanced char formation in the thermal decomposition of PVC resin: Role of intermolecular chlorine loss. *Mater. Today Commun.* 2021;26:102186. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102186>
7. Jimenez M., Duquesne S., Bourbigot S. Multiscale Experimental Approach for Developing High-Performance Intumescent Coatings. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006;45(13):4500–4508. <https://doi.org/10.1021/ie060040x>
8. Biron M. 2-Plastics Overview. In: *A Practical Guide to Plastics Sustainability. Concept, Solutions, and Implementation*. Oxford, UK: Elsevier; 2020. P. 45–85. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821539-5.00002-1>
9. Carty P., White S. The effect of DOP plasticizer on smoke formation in poly(vinyl chloride). *Polymer*. 1992;33(5):1110–1111. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(92\)90033-S](https://doi.org/10.1016/0032-3861(92)90033-S)
10. Tüzüm Demir A.P., Ulutan S. Migration of phthalate and non-phthalate plasticizers out of plasticized PVC films into air. *J. Appl. Polym. Sci.* 2013;128(3):1948–1961. <https://doi.org/10.1002/app.38291>
11. Lavrov N.A., Belukhichev E.V. Polyvinyl chloride-based polymer blends (overview). *Plasticheskie massy*. 2020;3-4:55–59 (in Russ.). <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2020-3-4-55-59>
12. George K.E., Joseph R., Francis D.J. Studies on NBR/PVC blends. *J. Appl. Polym. Sci.* 1986;32(1):2867–2873. <https://doi.org/10.1002/APP.1986.070320102>
13. Milner P.W. Modification of PVC with NBR. In: Whelan A., Goff J.P. (Eds.) *Developments in Plastics Technology-4*. Dordrecht, NL: Springer; 1989. P. 99–137. https://doi.org/10.1007/978-94-009-1101-7_3
14. Xiaojiang Z., Pu H.H., Yafei L. Morphology and properties of blended NBR/PVC/BR elastomers. *J. Polym. Sci. Part C: Polymer Letters*. 1988;26(6):255–258. <https://doi.org/10.1002/pol.1988.140260601>
15. Thomas N.L., Harvey R.J. PVC/nitrile rubber blends. *Prog. Rubber Plast. Tech.* 2001;17(1):1–12. <https://doi.org/10.1177/147776060101700101>
16. Perera M.C.S., Ishiaku U.S., Ishak Z.A.M. Thermal degradation of PVC/NBR and PVC/ENR50 binary blends and PVC/ENR50/NBR ternary blends studied by DMA and solid state NMR. *Polym. Degrad. Stab.* 2000;68(3):393–402. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(00\)00024-0](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(00)00024-0)
17. Zakrzewski G.A. Investigation of the compatibility of butadiene—acrylonitrile copolymers with poly(vinyl chloride). *Polymer*. 1973;14(8):347–351. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(73\)90018-9](https://doi.org/10.1016/0032-3861(73)90018-9)
18. Alneamah M., Almaamori M. Study of Thermal Stability of Nitrile Rubber/Polyimide Compounds. *Int. J. Mater. Chem.* 2015;5(1):1–3. <https://doi.org/10.5923/j.ijmc.20150501.01>
19. Levine Y., Chetrit E., Fishman Y., Siyum Y., Rabaev M., Fletcher A., Tartakovsky K. A novel approach to plasticizer content calculation in an acrylonitrile-butadiene rubber real-time aging study (NBR). *Polym. Test.* 2023;124:108091. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2023.108091>
20. Pappa A., Miki K., Agapiou A., Karma S., Pallis G.C., Statheropoulos M., Burke M. TG–MS analysis of nitrile butadiene rubber blends (NBR/PVC). *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2011;92(1):106–110. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.05.003>
21. Choi S.-S., Han D.-H. Pyrolysis behaviors of poly(acrylonitrile-co-butadiene) with differing microstructures. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2007;80(1):53–60. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.12.032>
22. Yu J., Sun L., Ma C., Qiao Y., Yao H. Thermal degradation of PVC: A review. *Waste Manag.* 2016;48:300–314. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.11.041>
23. Marcilla A., García J.C., Beltrán M. 9 – Plasticization Steps. In: Wypych G. (Ed.) *Handbook of Plasticizers*. Toronto: ChemTec Publishing; 2017. P. 195–208. <https://doi.org/10.1016/B978-1-895198-97-3.50011-1>

26. Галигузов А.А., Яшин Н.В., Авдеев В.В. Термические свойства материалов на основе этиленвинилацетата и различных антипиренов при термоокислительном разложении. *Пластические массы*. 2024;5:3–10. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2024-05-3-10>
27. Inagaki M., Tashiro R., Washino Y., Toyoda M. Exfoliation process of graphite via intercalation compounds with sulfuric acid. *J. Phys. Chem. Solids*. 2004;65(2-3):133–137. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2003.10.007>
28. Arogundade A.I., Megat-Yusof P.S.M., Afolabi L.O. Evaluation of compression strength of intumescent char using ASTM 1162 00. *J. Coat. Technol. Res.* 2021;18:935–943. <https://doi.org/10.1007/s11998-020-00434-0>
29. Pan N., Guan D., He T., Wang R., Wyman I., Jin Y., Xia C. Removal of Th⁴⁺ ions from aqueous solutions by graphene oxide. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2013;298:1999–2008. <https://doi.org/10.1007/s10967-013-2660-2>
30. Salvatore M., Carotenuto G., De Nicola S., Camerlingo C., Ambrogi V., Carfagna C. Synthesis and Characterization of Highly Intercalated Graphite Bisulfate. *Nanoscale Res. Lett.* 2017;12:167. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1930-2>
31. Rimkute G., Gudaitis M., Barkauskas J., Zarkov A., Niaura G., Gaidukevic J. Synthesis and Characterization of Graphite Intercalation Compounds with Sulfuric Acid. *Crystals*. 2022;12(3):421. <https://doi.org/10.3390/cryst12030421>
32. Madejová J., Gates W.P., Petit S. 5 – IR Spectra of Clay Minerals. In: Zhuang G., Yuan P. (Eds.) *Developments in Clay Science*. Oxford, UK: Elsevier; 2017. V. 8. P. 107–149. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100355-8.00005-9>
33. Srinivasan S., Valsadwala A.S., Karthik D., Sukanandam D., Begum S.S. A Comparative Study on the Characteristics of Crumb Rubber with Commercial Rubbers. In: Ganippa L., Karthikeyan R., Muralidharan V. (Eds.) *Advances in Design and Thermal Systems. Lecture Notes in Mechanical Engineering*. Singapore: Springer Nature Singapore Pte Ltd; 2021. P. 213–220. https://doi.org/10.1007/978-981-33-6428-8_15
34. Deanin R.D., Normandin R.O., Patel G.J. 13 – Filler Reinforcement of Plasticized Poly(vinyl chloride). In: Deanin R.D., Schott N.R. (Eds.) *Fillers and Reinforcements for Plastics*. York, PA, USA: The Maple Press Co.; 1974. P. 128–136. <https://doi.org/10.1021/ba-1974-0134.ch013>
35. Глазков С.С. Модель термодинамической совместимости наполнителя и полимерной матрицы в композите. *Журн. прикладной химии*. 2007;80(9):1562–1567. <https://elibrary.ru/iccmfz>
36. Huang X.D., Goh S.H. Miscibility of C60-end-capped poly(ethylene oxide) with poly(vinyl chloride). *Polymer*. 2002;43(4):1417–1421. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00705-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00705-4)
37. Guler S.H., Simsek T., Guler O., Dikici B. Possible Interaction of PVC with Micro-and Nano-fillers. In: Akhina H., Sabu T. (Eds.) *Poly(Vinyl Chloride) Based Composites and Nanocomposites. Engineering Materials*. Cham, GER: Springer; 2024. P. 335–360. https://doi.org/10.1007/978-3-031-45375-5_16
38. Lu Y., Jiang N., Li X., Xu S. Effect of inorganic-organic surface modification of calcium sulfate whiskers on mechanical and thermal properties of calcium sulfate whisker/poly(vinyl chloride) composites. *RSC Adv.* 2017;7(73):46486–46498. <https://doi.org/10.1039/C7RA09193A>
39. Sato Y., Furakawa J. A molecular theory of filler reinforcement based upon the conception of internal deformation (a rough approximation of the internal deformation). *Rubber Chem. Technol.* 1963;36(4):1081–1106. <https://doi.org/10.5254/1.3539632>
40. Серенко О.А., Насруллаев И.Н., Баженов С.Л. Деформационные свойства полиэтилена средней плотности, наполненного частицами резины. *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2003;45(5):759–766. <https://elibrary.ru/ooolwj>
24. Khoshnoud P., Abu-Zahra N. Kinetics of thermal decomposition of PVC/fly ash composites. *Int. J. Polym. Anal. Ch.* 2017;23(2):170–80. <https://doi.org/10.1080/1023666X.2017.1404668>
25. Ye L., Li T., Hong L. Understanding enhanced char formation in the thermal decomposition of PVC resin: Role of intermolecular chlorine loss. *Mater. Today Commun.* 2021;26:102186. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102186>
26. Galiguzov A.A., Yashin N.V., Avdeev V.V. Thermal properties of materials based on ethylene vinyl acetate and various flame retardants during thermal oxidative degradation. *Пластические массы*. 2024;5:3–10 (in Russ.). <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2024-05-3-10>
27. Inagaki M., Tashiro R., Washino Y., Toyoda M. Exfoliation process of graphite via intercalation compounds with sulfuric acid. *J. Phys. Chem. Solids*. 2004;65(2-3):133–137. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2003.10.007>
28. Arogundade A.I., Megat-Yusof P.S.M., Afolabi L.O. Evaluation of compression strength of intumescent char using ASTM 1162 00. *J. Coat. Technol. Res.* 2021;18:935–943. <https://doi.org/10.1007/s11998-020-00434-0>
29. Pan N., Guan D., He T., Wang R., Wyman I., Jin Y., Xia C. Removal of Th⁴⁺ ions from aqueous solutions by graphene oxide. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2013;298:1999–2008. <https://doi.org/10.1007/s10967-013-2660-2>
30. Salvatore M., Carotenuto G., De Nicola S., Camerlingo C., Ambrogi V., Carfagna C. Synthesis and Characterization of Highly Intercalated Graphite Bisulfate. *Nanoscale Res. Lett.* 2017;12:167. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1930-2>
31. Rimkute G., Gudaitis M., Barkauskas J., Zarkov A., Niaura G., Gaidukevic J. Synthesis and Characterization of Graphite Intercalation Compounds with Sulfuric Acid. *Crystals*. 2022;12(3):421. <https://doi.org/10.3390/cryst12030421>
32. Madejová J., Gates W.P., Petit S. 5 – IR Spectra of Clay Minerals. In: Zhuang G., Yuan P. (Eds.) *Developments in Clay Science*. Oxford, UK: Elsevier; 2017. V. 8. P. 107–149. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100355-8.00005-9>
33. Srinivasan S., Valsadwala A.S., Karthik D., Sukanandam D., Begum S.S. A Comparative Study on the Characteristics of Crumb Rubber with Commercial Rubbers. In: Ganippa L., Karthikeyan R., Muralidharan V. (Eds.) *Advances in Design and Thermal Systems. Lecture Notes in Mechanical Engineering*. Singapore: Springer Nature Singapore Pte Ltd; 2021. P. 213–220. https://doi.org/10.1007/978-981-33-6428-8_15
34. Deanin R.D., Normandin R.O., Patel G.J. 13 – Filler Reinforcement of Plasticized Poly(vinyl chloride). In: Deanin R.D., Schott N.R. (Eds.) *Fillers and Reinforcements for Plastics*. York, PA, USA: The Maple Press Co.; 1974. P. 128–136. <https://doi.org/10.1021/ba-1974-0134.ch013>
35. Глазков С.С. A model of thermodynamic compatibility of the filler with the polymeric matrix in a composite. *Russ. J. Appl. Chem.* 2007;80(9):1594–1597. <https://doi.org/10.1134/S1070427207090297>
[Original Russian Text: Глазков С.С. A model of thermodynamic compatibility of the filler with the polymeric matrix in a composite. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 2007;80(9):1562–1567 (in Russ.). <https://elibrary.ru/iccmfz>]
36. Huang X.D., Goh S.H. Miscibility of C60-end-capped poly(ethylene oxide) with poly(vinyl chloride). *Polymer*. 2002;43(4):1417–1421. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00705-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00705-4)
37. Guler S.H., Simsek T., Guler O., Dikici B. Possible Interaction of PVC with Micro-and Nano-fillers. In: Akhina H., Sabu T. (Eds.) *Poly(Vinyl Chloride) Based Composites and Nanocomposites. Engineering Materials*. Cham, GER: Springer; 2024. P. 335–360. https://doi.org/10.1007/978-3-031-45375-5_16

41. Серенко О.А., Баженов С.Л., Насруллаев И.Н., Берлин А.А. Влияние размера частиц на форму образующихся дефектов в дисперсно наполненном композите. *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2005;47(1): 64–72. <https://elibrary.ru/hsafln>
42. Архангельский И.В., Годунов И.А., Яшин Н.В., Нагановский Ю.К., Шорникова О.Н. Кинетика вспенивания терморасширяющихся огнезащитных составов. *Пожаровзрывобезопасность*. 2020;29(5):71–81. <https://doi.org/10.22227/PVB.2020.29.05.71-81>
43. Pruneda F., Suñol J., Andreu-Mateu F., Colom X. Thermal characterization of nitrile butadiene rubber (NBR)/PVC blends. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2005;80:187–190. <https://doi.org/10.1007/s10973-005-0634-5>
38. Lu Y., Jiang N., Li X., Xu S. Effect of inorganic-organic surface modification of calcium sulfate whiskers on mechanical and thermal properties of calcium sulfate whisker/poly(vinyl chloride) composites. *RSC Adv.* 2017;7(73):46486–46498. <https://doi.org/10.1039/C7RA09193A>
39. Sato Y., Furakawa J. A molecular theory of filler reinforcement based upon the conception of internal deformation (a rough approximation of the internal deformation). *Rubber Chem. Technol.* 1963;36(4):1081–1106. <https://doi.org/10.5254/1.3539632>
40. Serenko O.A., Nasrullaev I.N., Bazhenov S.L. The stress-strain properties of medium-density polyethylene filled with rubber particles. *Polym. Sci. Ser. A*. 2003;45(5):450–455. <https://elibrary.ru/libasv>
[Original Russian Text: Serenko O.A., Nasrullaev I.N., Bazhenov S.L. The stress-strain properties of medium-density polyethylene filled with rubber particles. *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2003;45(5):759–766 (in Russ.). <https://elibrary.ru/oojlvj>]
41. Serenko O.A., Bazhenov S.L., Nasrullaev I.N., Berlin A.A. The effect of particle dimensions on the shape of formed defects in a particulate filled composite. *Polym. Sci. Ser. A*. 2005;47(1):49–56. <https://elibrary.ru/ljaxth>
[Original Russian Text: Serenko O.A., Bazhenov S.L., Nasrullaev I.N., Berlin A.A. The effect of particle dimensions on the shape of formed defects in a particulate filled composite. *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2005;47(1): 64–72 (in Russ.). <https://elibrary.ru/hsafln>]
42. Arkhangelsky I.V., Godunov I.A., Yashin N.V., Naganovskii Yu.K., Shornikova O.N. The kinetics of intumescent flame retardant foaming. *Pozharovzryvobezopasnost = Fire and Explosion Safety*. 2020;29(5):71–81 (in Russ.). <https://doi.org/10.22227/PVB.2020.29.05.71-81>
43. Pruneda F., Suñol J., Andreu-Mateu F., Colom X. Thermal characterization of nitrile butadiene rubber (NBR)/PVC blends. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2005;80:187–190. <https://doi.org/10.1007/s10973-005-0634-5>

Об авторах

Галигузов Андрей Анатольевич, младший научный сотрудник, кафедра химической технологии и новых материалов, Химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (119991, Россия, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 11). E-mail: agaliguzov@yandex.ru. Scopus Author ID 55362650300, SPIN-код РИНЦ 4148-9040, <https://orcid.org/0000-0002-5675-3891>

Яшин Николай Владимирович, д.х.н., старший научный сотрудник, кафедра химической технологии и новых материалов, Химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (119991, Россия, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 11). E-mail: yashin.ni.v@gmail.com. Scopus Author ID 6602800878, ResearcherID D-8087-2015, SPIN-код РИНЦ 3248-5409, <https://orcid.org/0000-0002-2232-8192>

Авдеев Виктор Васильевич, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химической технологии и новых материалов, Химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (119991, Россия, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 11). E-mail: avdeev@highp.chem.msu.ru. Scopus Author ID 7005990761, <https://orcid.org/0000-0001-5573-2987>

About the Authors

Andrey A. Galiguzov, Junior Researcher, Department of Chemical Technology and New Materials, Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University (1/11, Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia). E-mail: agaliguzov@yandex.ru. Scopus Author ID 55362650300, RSCI SPIN-code 4148-9040, <https://orcid.org/0000-0002-5675-3891>

Nikolay V. Yashin, Dr. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Department of Chemical Technology and New Materials, Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University (1/11, Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia). E-mail: yashin.ni.v@gmail.com. Scopus Author ID 6602800878, ResearcherID D-8087-2015, RSCI SPIN-code 3248-5409, <https://orcid.org/0000-0002-2232-8192>

Viktor V. Avdeev, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Department of Chemical Technology and New Materials, Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University (1/11, Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia). E-mail: avdeev@highp.chem.msu.ru. Scopus Author ID 7005990761, <https://orcid.org/0000-0001-5573-2987>

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

УДК 544.77.023.5+620.3+543.424.2

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2026-21-1-90-97>

EDN CLLFHJ



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Получение композитного материала на основе трековых мембран и наночастиц серебра различной формы

В.К. Кабарухин^{1,2,✉}, И.Н. Фадейкина^{1,3}, Е.В. Андреев³, А.Н. Нечаев^{1,3}

¹ Государственный университет «Дубна», Дубна, 141980 Россия

² Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101 Россия

³ Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, 141980 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: svkaba3@yandex.ru

Аннотация

Цели. Изучение влияния формы наночастиц на эффект гигантского комбинационного рассеяния света при осаждении их на трековые мембраны. В дальнейшем полученный композитный материал может использоваться в качестве подложки для сенсоров, работа которых основана на эффекте гигантского комбинационного рассеяния света.

Методы. Наночастицы серебра получали методом восстановления ионов серебра в растворе при различных условиях. Наночастицы из полученных коллоидных растворов осаждали на модифицированные полиэтиленгликолем полиэтилентерефталатные трековые мембраны. Для исследования образцов использовали спектроскопию поглощения в ультрафиолетовой и видимой области, растровую и просвечивающую электронные микроскопии, лазерный доплеровский микроэлектрофорез, спектроскопию комбинационного рассеяния.

Результаты. Синтезированы наночастицы серебра сферической, треугольной формы и в форме нанопроволок, определены размеры и дзета-потенциал наночастиц. Полученные наночастицы осажжены на поверхность трековых мембран. Для образцов композитных мембран рассчитаны относительные коэффициенты усиления сигнала комбинационного рассеяния света тестового вещества 4-аминотиофенола по отношению к подложке с известным коэффициентом усиления.

Выводы. Показано, что при переходе от сферической формы наночастиц к различным несферическим усиливается эффект гигантского комбинационного рассеяния света. Наибольшее значение относительного коэффициента усиления составило $4 \cdot 10^7$ на композитной мембране с серебряными нанопроволоками.

Ключевые слова

гигантское комбинационное рассеяние света, наночастицы серебра, трековые мембраны, композитные мембраны

Поступила: 11.09.2024

Доработана: 23.06.2025

Принята в печать: 15.01.2026

Для цитирования

Кабарухин В.К., Фадейкина И.Н., Андреев Е.В., Нечаев А.Н. Получение композитного материала на основе трековых мембран и наночастиц серебра различной формы. *Тонкие химические технологии*. 2026;21(1):90–97. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2026-21-1-90-97>

RESEARCH ARTICLE

Composite material obtained based on track-etched membranes and silver nanoparticles of different shapes

Vasily K. Kabarukhin^{1,2,✉}, Irina N. Fadeikina^{1,3}, Evgeny V. Andreev³, Alexander N. Nechaev^{1,3}

¹ Dubna State University, Dubna, 141980 Russia

² ITMO University, Saint Petersburg, 197101 Russia

³ Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 141980 Russia

✉ Corresponding author; e-mail: svkaba3@yandex.ru

Abstract

Objectives. To study the effect of shape on the intensity of surface-enhanced Raman light scattering when depositing nanoparticles on track membranes. The resulting composite material can be further used as a substrate for sensors. The efficiency of such sensors is determined by the effect of surface-enhanced Raman scattering of light.

Methods. Silver nanoparticles were obtained by reduction of silver ions in solution under various conditions. Nanoparticles from the obtained colloidal solutions were deposited on polyethylenimine-modified polyethylene terephthalate track-etched membranes. The samples were examined using absorption spectroscopy in the ultraviolet and visible region, scanning and transmission electron microscopy, dynamic light scattering, and Raman spectroscopy.

Results. Silver nanoparticles of spherical, triangular, and nanowire shape were synthesized. The sizes and zeta potential of the nanoparticles were determined. The obtained nanoparticles were deposited on the surface of track-etched membranes. For the composite membrane samples, the relative enhancement factors of the Raman light scattering signal of the 4-aminothiophenol test substance were calculated based on the substrate with a known enhancement factor.

Conclusions. The effect of surface-enhanced Raman light scattering was found to be greater when transitioning from spherical to various nonspherical-shaped nanoparticles. The highest value of the relative enhancement factor was $4 \cdot 10^7$ on the composite membrane with silver nanowires.

Keywords

surface-enhanced Raman scattering, silver nanoparticles, track-etched membranes, nanoplasmonics, SERS sensors

Submitted: 11.09.2024

Revised: 23.06.2025

Accepted: 15.01.2026

For citation

Kabarukhin V.K., Fadeikina I.N., Andreev E.V., Nechaev A.N. Composite material obtained based on track-etched membranes and silver nanoparticles of different shapes. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2026;21(1):90–97. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2026-21-1-90-97>

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активно развивается метод спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) света для качественного и количественного анализа химических соединений и биологических объектов в низких концентрациях. Метод применяется для идентификации антибиотиков [1], красителей [2, 3], фунгицидов [4] и лекарственных препаратов [5] в концентрациях 10^{-9} – 10^{-12} М.

Для создания ГКР-активных структур часто применяются наночастицы серебра (НЧС) и золота [2]. Существуют также исследования по применению меди [6], никеля [7] и смешанных композитов [8] в качестве материалов наночастиц. Однако НЧС

дают наибольшее усиление сигнала комбинационного рассеяния [9].

Основными характеристиками наночастиц металлов, которые влияют на усиление сигнала, являются материал, размер и оболочка-стабилизатор, также значительный вклад вносит форма наночастиц [10, 11]. При переходе от сферической формы наночастиц к различным несферическим, заряд поверхностных атомов локализуется на углах и неровностях, что ведет к увеличению плотности электрического поля между наночастицами более чем на порядок [12, 13], значительно увеличивая сигнал КР света. Таким образом, синтез и осаждение наночастиц различных несферических форм является актуальной темой для исследований.

Получение наночастиц несферической формы возможно при использовании пространственно-ограниченных систем, таких как поры мембран, или при добавлении реагентов, избирательно сорбирующихся на отдельных гранях зародышей наночастиц. Такой способностью обладают поливинилпирролидон [14], цетилтриметиламмоний бромид [15], соли лимонной [14] и аскорбиновой кислот [16]. В этом случае, рост наночастиц возможен в отдельных направлениях, что позволяет получать нанокубы, наностержни, треугольные призмы и другие формы.

Реализация метода спектроскопии ГКР света с использованием наночастиц возможна как в коллоидных растворах, так и на подложках. Использование трековых мембран (ТМ) в качестве подложки позволяет разделять и концентрировать анализируемую пробу, что повышает селективность анализа. ТМ получают при облучении полимерных пленок высокоэнергичными ионами, образующими латентные треки, которые за счет дальнейшего селективного травления преобразуются в поры. Преимуществом ТМ является возможность контролировать плотность пор и их размер. Для закрепления наночастиц на ТМ ее поверхность модифицируют. В случае НЧС, как правило, используют соединения, содержащие карбоксильные, тиольные или аминогруппы. Наиболее подходящим модификатором является полиэтилен-имин (ПЭИ), имеющий NH_x^+ -концевые группы. ПЭИ связывает НЧС с поверхностью ТМ электростатически, а также химически благодаря неподеленной электронной паре на атоме азота [17]. Важным преимуществом ПЭИ перед другими модификаторами является высокая растворимость в воде.

Таким образом, изменение формы НЧС позволит значительно увеличить сигнал КР света, а использование ТМ в качестве подложки повысит селективность анализа методом ГКР света. Целью настоящей работы является синтез НЧС различной формы и их иммобилизация на поверхность ТМ для изучения влияния формы наночастиц на эффект ГКР света.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и материалы

В работе использовали следующие реагенты и материалы: $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ (98%, *PanReac*, Испания); разветвленный полиэтилен-имин ($M_n = 60000$, 50% водный раствор, *Acros Organics*, Бельгия); 4-аминофенол (4-АТФ) (97%, *Sigma-Aldrich*, США); этанол (99.9%, *Merck*, Германия); AgNO_3 (х.ч., *ЛенРеактив*, Россия); NaBH_4 (99%, *Acros Organics*, Бельгия); H_2O_2 (ос.ч., *Химреактивснаб*, Россия); NH_3 (25% водный раствор, *PanReac*, Испания); NaOH (х.ч., *ЛенРеактив*, Россия); цетилтриметиламмоний

бромид (99%, *Sigma-Aldrich*, США); $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (х.ч., *Вектон*, Россия); поливинилпирролидон ($M_w = 55000$, *Sigma-Aldrich*, США); деионизованная вода (*Milli-Q*, *Millipore*, Германия) с удельным сопротивлением 18 МОм·см при 22°C; ТМ из полиэтилентерефталата (толщина 19 мкм, плотность пор $2.7 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$, диаметр пор 0.4 мкм), полученная в Лаборатории ядерных реакций им. Г.М. Флерова Объединенного института ядерных исследований (Дубна, Россия) по методике [18].

Синтез НЧС

Сферические НЧС получали цитратным методом, основываясь на методике [19]. Для этого в 50 мл раствора 10^{-3} М цитрата натрия, нагретого до 95°C, по каплям вносили 12.5 мл 10^{-3} М раствора нитрата серебра. Перед началом синтеза в раствор цитрата натрия добавляли 1 М раствор гидроксида натрия до значения pH 9.8. Полученную смесь выдерживали при постоянном перемешивании и температуре в течение одного часа.

Треугольные нанопластины получали на основе методики [20]. В 4.1 мл воды последовательно вносили 0.5 мл 10^{-2} М нитрата серебра, 2.3 мл 1% раствора цитрата натрия, 0.6 мл 2% раствора поливинилпирролидона, 1.2 мл 3% раствора пероксида водорода и 1 мл $2 \cdot 10^{-2}$ М борогидрида натрия. Перед добавлением борогидрида натрия реакционную смесь нагревали до 55°C. Время синтеза составило 2 мин.

Серебряные нанопроволоки были синтезированы гидротермальным методом основываясь на методике [21]. Для этого 0.17 г нитрата серебра растворяли в 20 мл воды, затем добавляли 1 М водный раствор аммиака до получения аммиаката серебра с концентрацией 10^{-3} М. В автоклав вносили 2.8 мл полученного раствора аммиаката серебра, 1.7 мл $5 \cdot 10^{-3}$ М раствора цетилтриметиламмоний бромида и 5.6 мл 10^{-3} М раствора глюкозы. Реакционную смесь выдерживали при температуре 120°C в течение 8 ч.

Модификация ТМ

Модификацию поверхности ТМ проводили, основываясь на методике из работы [22]: для этого ТМ предварительно отмывали в этиловом спирте и воде, после чего погружали в 0.1% водный раствор ПЭИ и выдерживали на лабораторном шейкере в течение 30 мин. После модификации ТМ промывали в воде в течение 5 мин.

Осаждение НЧС сферической и треугольной формы проводили на модифицированных ПЭИ ТМ, для нанопроволок использовали немодифицированную ТМ. Для этого через ТМ пропускали 20 мл

раствора наночастиц в фильтрационной ячейке Amicon Stirred Cells (*Millipore*, Германия).

Методы исследования

Для оценки стабильности коллоидных растворов НЧС измеряли значение дзета-потенциала методом лазерного доплеровского микроэлектрофореза при помощи анализатора размера частиц Zetasizer Nano ZSP (*Malvern*, Великобритания).

Форму наночастиц серебра определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе Talos F200iS/ТЕМ (*Thermo Scientific*, США). В качестве подложки брали медные сетки для ПЭМ с пленкой аморфного углерода Supplies (*SPI*, США). Для нанесения НЧС подложку погружали в коллоидный раствор наночастиц и затем высушивали.

Наличие НЧС на поверхности ТМ определяли по микрофотографиям, полученным методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на сканирующем электронном микроскопе SU 8020 (*Hitachi*, Япония), при этом на образцы напыляли слой сплава платины и палладия толщиной 5 нм.

Размер НЧС определяли при помощи программного обеспечения JMicroVision 1.3.4¹ по полученным микрофотографиям.

Оптические свойства полученных НЧС исследовали при помощи спектроскопии поглощения в ультрафиолетовой (УФ) и видимой областях спектра на двухлучевом спектрофотометре Evolution 600 (*Thermo Scientific*, США) при длине оптического пути 1 см.

Эффект ГКР света на полученных композитах определяли при помощи спектрометров КР Enspectr R532 (*Спектр-М*, Россия) и Enspectr R638 (*Спектр-М*, Россия) с длинами

волн возбуждения 532 нм и 638 нм соответственно. Возбуждение проводили в течение 1 с в десятикратной повторности. В качестве тестового вещества использовали раствор 4-АТФ в этаноле. На ТМ с иммобилизованными НЧС наносили 2 мкл раствора 4-АТФ в концентрации 10^{-5} М и после испарения растворителя получали спектры КР.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезы, использованные в эксперименте, позволили получить устойчивые коллоидные растворы со сферическими, треугольными НЧС, а также с наночастицами в форме нанопроволок.

Для коллоидных растворов НЧС получены следующие значения дзета-потенциалов: для сферических наночастиц -51 ± 5 мВ, для треугольных -29 ± 6 мВ и для нанопроволок $+8 \pm 1$ мВ. Цитратный и борогидридный методы синтеза наночастиц обеспечивают отрицательный заряд полученных сферических и треугольных наночастиц, в связи с чем данные наночастицы осаждали на модифицированную ПЭИ-мембрану с положительным зарядом поверхности. Серебряные нанопроволоки имели положительное значение дзета-потенциала, поэтому при осаждении наночастиц использовали немодифицированную ТМ, поверхность которой отрицательно заряжена за счет наличия на ней карбоксильных групп.

При помощи спектроскопии поглощения в УФ и видимой областях определили максимумы поверхностного плазмонного резонанса (ППР), характерные для НЧС (рис. 1).

Максимум поглощения ППР НЧС, полученных цитратным методом, находится в области 415 нм, что соответствует наночастицам сферической формы (рис. 1а) [23]. Спектр поглощения наночастиц, полученных борогидридным методом (рис. 1б), имеет

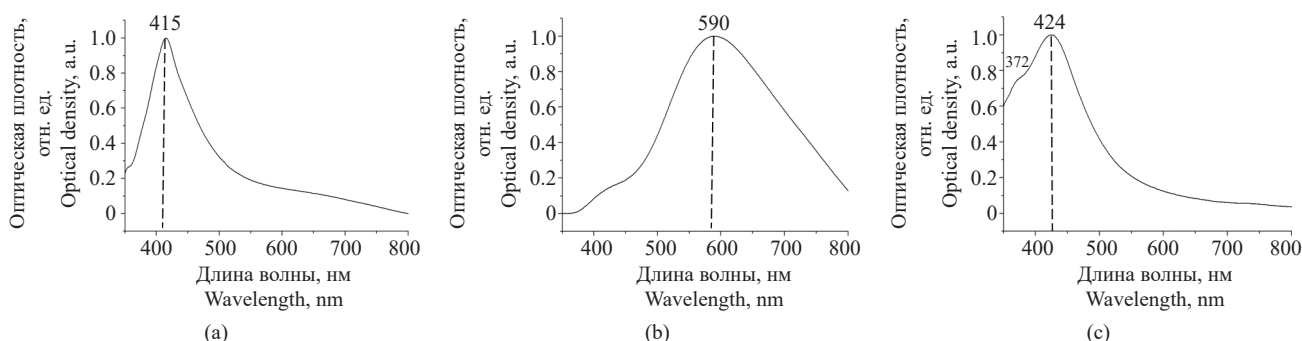


Рис. 1. Спектры поглощения в УФ и видимой областях коллоидных растворов НЧС: (а) сферических; (б) треугольных; (с) нанопроволок

Fig. 1. Absorption spectra in the UV and visible regions of colloidal solutions of silver nanoparticles: (a) spherical; (b) triangular; (c) nanowires

¹ <https://jmicrovision.github.io/download.htm>. Дата обращения 19.11.2025 г. / Accessed November 19, 2025.

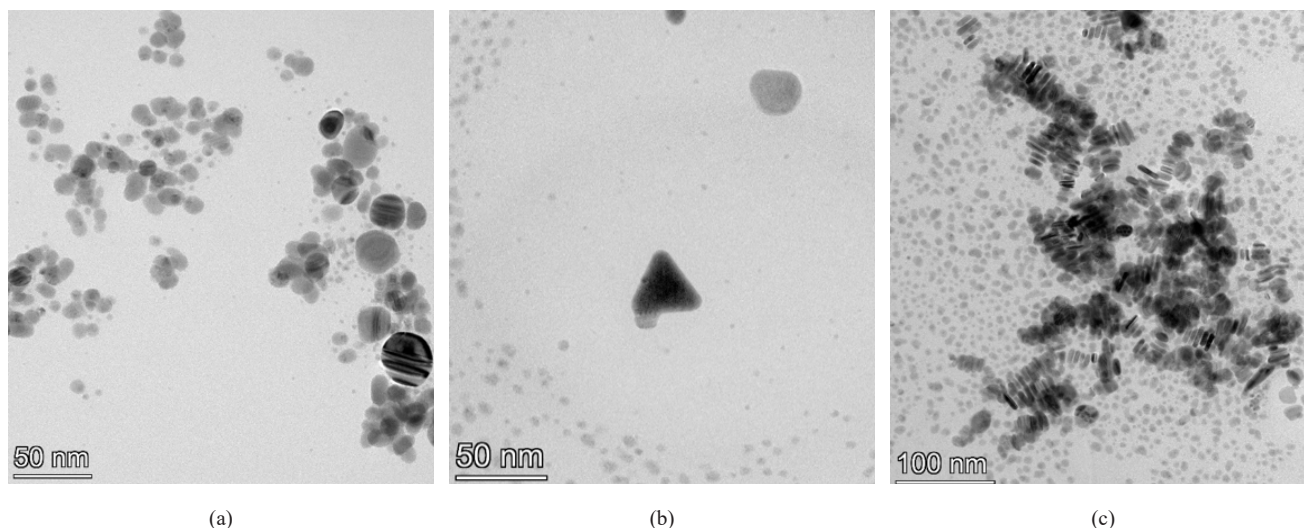


Рис. 2. Микрофотографии НЧС, полученные методом ПЭМ: (а) сферических; (б) треугольных; (с) стопки треугольных наночастиц

Fig. 2. Transmission electron microscopy images: (a) spherical nanoparticles; (b) triangular nanoparticles; (c) stacks of triangular nanoparticles

максимум поглощения в области 590 нм, что подтверждает наличие треугольных НЧС [24]. Спектр поглощения коллоидного раствора серебряных нанопроволок (рис. 1с) имеет максимум в области 424 нм, что соответствует ППР у НЧС в форме проволок [25].

На микрофотографиях, полученных методом ПЭМ (рис. 2), отчетливо видна форма сферических НЧС (рис. 2а), а также треугольных нанопластинок (рис. 2б), которые при высыхании на подложке образуют характерные стопки (рис. 2с).

Для образцов НЧС были определены размеры. Диаметр сферических наночастиц составил 25 ± 5 нм, для треугольных наночастиц ребро равно 38 ± 8 нм, толщина составила 4 ± 1 нм. Определение длины серебряных нанопроволок затруднено, поскольку они многократно переплетаются между собой, толщина составила 26 ± 4 нм.

На микрофотографиях, полученных методом РЭМ (рис. 3), отчетливо видны серебряные наночастицы на поверхности ТМ, все наночастицы распределены равномерно. Можно отметить, что среди треугольных наночастиц наблюдается примесь наночастиц сферической формы. Для серебряных нанопроволок наблюдается примесь наночастиц кубической формы.

КР-спектр исходной ТМ представляет собой спектр полиэтилентерефталата с наиболее интенсивными полосами при 1614 см^{-1} и 1727 см^{-1} , отвечающими колебаниям ν_{CC} и ν_{CO} соответственно [26]. Спектр КР 4-АТФ имеет максимумы при $463 (\delta_{\text{CC}})$, $1085 (\nu_{\text{CS}})$ и $1592 \text{ см}^{-1} (\nu_{\text{CC}})$ [27]. Как видно из рис. 4, при усилении сигнала на сферических и треугольных НЧС сохраняются характеристические максимумы 4-АТФ, соответствующие колебаниям ν_{CS} и ν_{CC} .

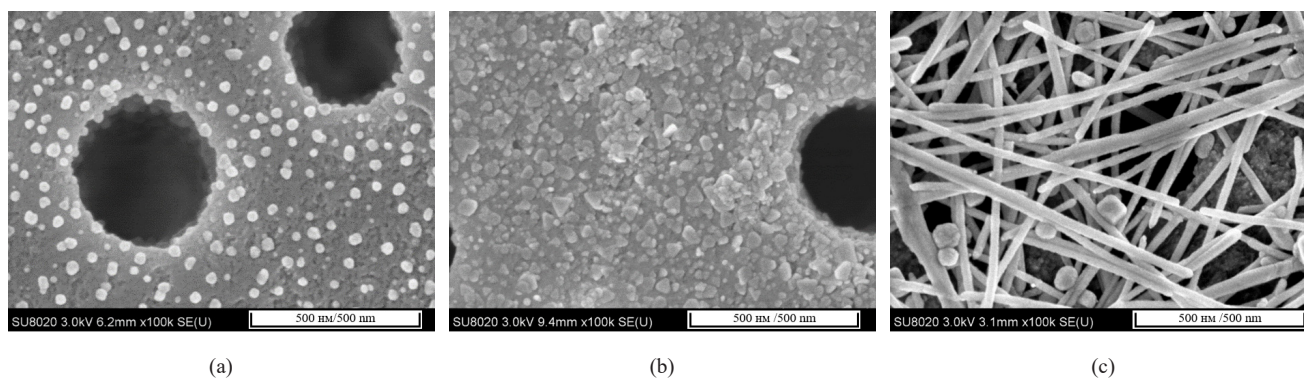


Рис. 3. Микрофотографии НЧС на поверхности ТМ: (а) сферических; (б) треугольных; (с) нанопроволок

Fig. 3. Scanning electron microscopy images silver nanoparticles on the track-etched membrane surface: (a) spherical nanoparticles; (b) triangular nanoplates; (c) silver nanowires

а также появляются максимумы при 1380 и 1427 cm^{-1} , которые могут быть отнесены к колебаниям ν_{NN} [27]. Расхождение значений максимумов между КР-спектром и ГКР-спектрами 4-АТФ на сферических и треугольных НЧС находится в пределах инструментальной ошибки. Существенное отличие спектра 4-АТФ на серебряных нанопроволоках объясняется сорбцией 4-АТФ на серебряных нанопроволоках не только SH-группой, но и NH_2 -группой. Как видно из рис. 3с, серебряные нанопроволоки расположены в несколько слоев и многократно переплетаются, образуя трехмерные полости для сорбции. Максимумы при 1283 и 1351 cm^{-1} можно отнести к колебаниям ν_{CN} и δ_{CH} соответственно [11, 27]. Подобные различия спектров наблюдались в работе [11] при сорбции 4-АТФ между золотой подложкой и золотыми НЧС, образующими сэндвич-структуру.

Для полученных образцов были рассчитаны коэффициенты усиления (КУ) сигнала относительно коммерческой подложки производителя *Спектр-М* (Россия), представляющей собой кристалл кремния с НЧС, сформированными из тонких серебряных пленок, полученных методом термического напыления, с известным КУ по формуле:

$$K_2 = K_1 \frac{N_2}{N_1},$$

где $K_1 = 7 \cdot 10^6$, КУ на известной подложке; K_2 — КУ на ТМ с иммобилизованными НЧС; N_1 — интенсивность полосы КР на коммерческой подложке; N_2 — интенсивность полосы КР на ТМ в области 1465 cm^{-1} . Значения составили $9 \cdot 10^6$ для сферических НЧС, $1 \cdot 10^7$ для НЧС треугольной формы и $4 \cdot 10^7$ для серебряных нанопроволок.

При переходе от сферической формы НЧС к различным анизотропным, значение КУ повышается. Наибольшее значение коэффициента усиления наблюдается для серебряных нанопроволок. Нанопроволоки расположены в несколько слоев на поверхности ТМ. Места контакта возникают не только между нанопроволоками в пределах одного слоя, но и между соседними слоями, что приводит к значительному усилению аналитического сигнала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе были синтезированы НЧС различной формы: сферической, треугольной и в форме нанопроволок. Для всех НЧС определена форма и значение дзета-потенциала. Диаметр сферических наночастиц составил 25 ± 5 нм; длина ребра треугольных наночастиц составила 38 ± 8 нм; толщина серебряных нанопроволок составила 26 ± 4 нм. Полученные НЧС

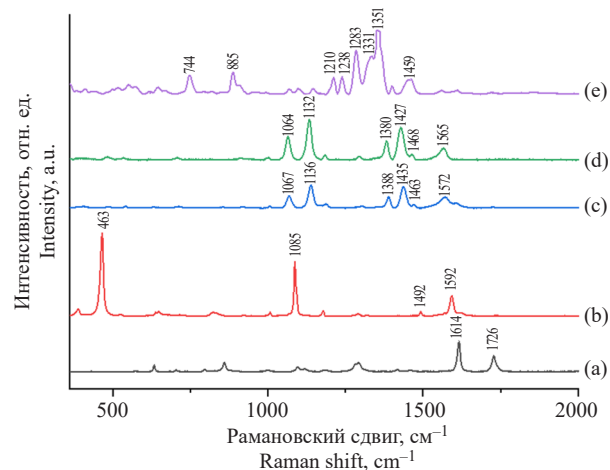


Рис. 4. Спектры КР света исходной ТМ, лазер 532 нм (а); 4-АТФ, лазер 532 нм (б); спектры ГКР 4-АТФ на ТМ с НЧС сферической формы, лазер 532 нм (с); треугольной формы, лазер 638 нм (д) и серебряными нанопроволоками, лазер 638 нм (е)

Fig. 4. Raman spectra of the native track-etched membrane, 4-ATP, laser 532 nm (a); 4-ATP, 532 nm laser (b), and surface-enhanced Raman scattering spectra of 4-ATP on track-etched membrane with silver nanoparticles of spherical, 532 nm laser (c), triangular, 638 nm laser (d) and nanowire, 638 nm laser (e) shapes

были иммобилизованы на поверхность ТМ, после чего на полученных композитах был исследован эффект ГКР света. Установлено, что КУ повышается при переходе от сферической формы НЧС к анизотропным формам. Наибольшее значение КУ составило $4 \cdot 10^7$ на образцах композитных ТМ с серебряными нанопроволоками, что позволяет использовать их в качестве подложек для сенсоров, работающих на эффекте ГКР света.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-65-00015 в рамках проекта Объединенного института ядерных исследований «Радиационное материаловедение, нанотехнологические и биомедицинские исследования с пучками тяжелых ионов» (шифр 07-5-1131-2017). Авторы выражают благодарность к.ф.-м.н., с.н.с. Института физики твердого тела им. Ю.А. Осипяна Российской академии наук Кукушкину Владимиру Игоревичу, персоналу ЦПФ Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н. Флерова Объединенного института ядерных исследований: начальнику группы № 2 Ореловичу Олегу Леонидовичу, сотрудникам Лизунову Николаю Евгеньевичу и Мутали Алишеру Касымбекулы за помощь в проведении исследований.

Acknowledgments

This research was supported by grant No. 24-65-00015 from the Russian Science Foundation as part of the Joint Institute for Nuclear Research project “Radiation Materials Science, Nanotechnology, and Biomedical Research with Heavy Ion Beams” (code 07-5-1131-2017). The authors are grateful to Vladimir Igorevich Kukushkin, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher at the Yu.A. Osipyan Institute of Solid State Physics of the Russian Academy of Sciences, and to the staff of the Flerov Laboratory of Nuclear Reactions at the Center for Applied Physics of the Joint Institute for

Nuclear Research: Oleg Leonidovich Orelovich, Head of Group No. 2, as well as Nikolay Evgenievich Lizunov and Alisher Kasymbekuly Mutali for their assistance in conducting the research.

Вклад авторов

Все авторы в равной степени внесли свой вклад в исследовательскую работу.

Authors' contribution

All authors equally contributed to the research work.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Yang J., Chen S., Pan M., Ding Yu., Wang Sh. Plasmon AgNPs/MoS₂/ZnO nanorods array ternary heterojunctions enabling high-efficiency solar-light energy utilization for photocatalysis and recyclable SERS detection. *Anal. Chim. Acta.* 2024;1309:342668. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2024.342668>
2. Han Sh., Cheng Ch., Chen Ch., Wang J., Zhao X., Wang X., Lv X., Jia Zh., Hou J. Sandwich-like CuNPs@AgNPs@PSB SERS substrates for sensitive detection of R6G and Forchlorfenuron. *Spectrochim. Acta A.* 2024;314:124178. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2024.124178>
3. Li Ch., Man B., Zhang Ch., Yu J., Liu G., Tian M., Li Zh., Zhao X., Wang Zh., Cui W., Wang T., Wang J., Lin X., Xu Sh. Strong plasmon resonance coupling in micro-extraction SERS membrane for *in situ* detection of molecular aqueous solutions. *Sens. Actuators B.: Chem.* 2024;398:134767. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.134767>
4. Liu K., Feng W., Li Ya., Han D., Wu T., Li K., Yang Sh. Innovative Synthesis of Adhesive-Assisted and Recyclable Fe₃O₄@PD-Ag Photomagnetic Nanocomposites as SERS probes for Ultrasensitive Thiram Detection on Fruit Peels. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2024;454:115696. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2024.115696>
5. Zhang F., Wang Yu., Yang B., Liu J., Yuan Yu., Bi Sh. SERS detection of apramycin and kanamycin through silver nanoparticles modified with β -cyclodextrin and α -iron oxide. *Spectrochim. Acta A.* 2024;304:123375. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2023.123375>
6. Baruah P., Singh A., Rangan L., Sharma A., Khare A. Optimization of copper nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in distilled water as a viable SERS substrate for karanjin. *Mater. Chem. Phys.* 2018;220:111–117. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.08.064>
7. Vijayakumar S., Venkatakrishnan K., Tan B. SERS active nanobiosensor functionalized by self-assembled 3D nickel nanonetworks for glutathione detection. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017;9(6):5077–5091. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b13576>
8. Karn-orachai K., Sanguansap Ya., Pankleaub K., Noppha O., Wiriyakun N., Kanatharana P., Laocharoensuk R. Internal magnetic driven self-assembly of gold-nickel nanowires as SERS substrate for thiram fungicide detection using handheld Raman spectrometer. *Appl. Surf. Sci.* 2020;529:147236. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147236>
9. Ciou Sh., Cao Y., Huang H., Su D., Huang Ch. SERS Enhancement Factors Studies of Silver Nanoprism and Spherical Nanoparticle Colloids in The Presence of Bromide Ions. *J. Phys. Chem. C.* 2009;113(22):9520–9525. <https://doi.org/10.1021/jp809687v>
10. Hoang L., Pham H., Nguyen M. Investigation of the Factors Influencing the Surface-Enhanced Raman Scattering Activity of Silver Nanoparticles. *J. Electron. Mater.* 2020;49:1864–1871. <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07870-8>
11. Uetsuki K., Verma P., Yano T., Saito Yu., Ichimura T., Kawata S. Experimental Identification of Chemical Effects in Surface Enhanced Raman Scattering of 4-Aminothiophenol. *J. Phys. Chem. C.* 2010;114(16):7515–7520. <https://doi.org/10.1021/jp9114805>
12. Hao E., Schatz G. Electromagnetic fields around silver nanoparticles and dimers. *J. Chem. Phys.* 2004;120(1):357–366. <https://doi.org/10.1063/1.1629280>
13. Pham N., Tran Qu., Luong H., Nguyen Th., Bui T., Duy L., Dang V., Thi Th., Tran C. SERS behaviors of multi-shape silver nanoparticles on Si substrate—An insight from both experimental and theoretical approaches. *Colloids Surf. A.* 2024;684:133091. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.133091>
14. Wiley B., Sun Yu., Mayers B., Xia Yo. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanostructures: The Case of Silver. *Chem. Eur. J.* 2005;11(2):454–463. <https://doi.org/10.1002/chem.200400927>
15. Murphy C., Sau T., Gole A., Orendorff Ch., Gao J., Gou L., et al. Anisotropic Metal Nanoparticles: Synthesis, Assembly, and Optical Applications. *J. Phys. Chem. B.* 2005;109(29):13857–13870. <https://doi.org/10.1021/jp0516846>
16. Jana N., Gearheart L., Murphy C. Wet chemical synthesis of silver nanorods and nanowires of controllable aspect ratio. *Chem. Commun.* 2001;(7)617–618. <https://doi.org/10.1039/b100521i>
17. Agnihotri Sh., Mukherji S., Mukherji S. Immobilized silver nanoparticles enhance contact killing and show highest efficacy: elucidation of the mechanism of bactericidal action of silver. *Nanoscale.* 2013;5(16):7328–7340. <https://doi.org/10.1039/C3NR00024A>
18. Apel P. Fabrication of functional micro- and nanoporous materials from polymers modified by swift heavy ions. *Radiat. Phys. Chem.* 2019;159:25–34. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.01.009>
19. Lee P., Meisel D. Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols. *J. Phys. Chem.* 1982;86(17):3391–3395. <https://doi.org/10.1021/j100214a025>

20. Фурлетов А.А., Апыри В.В., Гаршев А.В., Волков П.А., Толмачева В.В. Дмитриенко С.Г. Сорбция треугольных нанопластинок серебра на пенополиуретане. *Журн. физ. химии*. 2018;92(2):318–322.
[Furletov A.A., Apyari V.V., Garshev A.V., et al. Sorption of Triangular Silver Nanoplates on Polyurethane Foam. *Russ. J. Phys. Chem.* 2018;92:357–360. <https://doi.org/10.1134/S0036024418020061>]
[Original Russian Text: Furletov A.A., Apyari V.V., Garshev A.V., Volkov P.A., Tolmacheva V.V. Dmitrienko S.G. Sorption of Triangular Silver Nanoplates on Polyurethane Foam. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 2018;92(2):318–322 (in Russ.).]
21. Chang Yu., Lu I., Chen Ch., Hsieh Y., Wu P. High-yield water-based synthesis of truncated silver nanocubes. *J. Alloys Compd.* 2014;586:507–511. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.047>
22. Криставчук О.В., Никифоров И.В., Кукушкин В.И., Нечаев А.Н., Апель П.Ю. Иммунизация наночастиц серебра, полученных электроискровым методом, на поверхности трековых мембран. *Коллоидный журнал*. 2017;79(5): 596–605. <https://doi.org/10.7868/S0023291217050093>
[Kristavchuk O., Nikiforov I., Kukushkin V., et al. Immobilization of silver nanoparticles obtained by electric discharge method on a track membrane surface. *Colloid J.* 2017;79:637–646. <https://doi.org/10.1134/S1061933X17050088>]
- [Original Russian Text: Kristavchuk O.V., Nikiforov I.V., Kukushkin V.I., Nechaev A.N., Apel' P.Yu. Immobilization of silver nanoparticles obtained by electric discharge method on a track membrane surface. *Kolloidnyi zhurnal*. 2017;79(5): 596–605 (in Russ.). <https://doi.org/10.7868/S0023291217050093>]
23. Sarina S., Waclaik E., Zhu H. Photocatalysis on supported gold and silver nanoparticles under ultraviolet and visible light irradiation. *Green Chem.* 2013;15(7):1814–1833. <https://doi.org/10.1039/C3GC40450A>
24. Jiang X., Zeng Q., Yu A. Thiol-Frozen Shape Evolution of Triangular Silver Nanoplates. *Langmuir*. 2007;23(4): 2218–2223. <https://doi.org/10.1021/la062797z>
25. Luu Qu., Doorn J., Berry M., Jiang Ch., Lin C., May S. Preparation and optical properties of silver nanowires and silver-nanowire thin films. *J. Colloid Interface Sci.* 2011;356(1): 151–158. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.12.077>
26. Bistričić L., Borjanović V., Leskovic M., Mikac L., McGuire G.E., Shenderova O., Nunn N. Raman spectra, thermal and mechanical properties of poly(ethylene terephthalate) carbon-based nanocomposite films. *J. Polym. Res.* 2015;22:39. <https://doi.org/10.1007/s10965-015-0680-z>
27. Ratkajec A., Kendel A. Structural characterization of 4-aminothiophenol in silver and gold colloids using surface-enhanced Raman scattering. *Croat. Chem. Acta.* 2024;97(2):77–85. <https://doi.org/10.5562/cca4107>

Об авторах

Кабарухин Василий Константинович, студент, ФГБОУ ВО Университет «Дубна» (141980, Россия, Московская область, г. Дубна, ул. Университетская, д. 19); аспирант, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет ИТМО» (Университет ИТМО) (197101, Россия, Санкт-Петербург, Кронверкский пр-т, д. 49, лит. А.) E-mail: svkaba3@yandex.ru. SPIN-код РИНЦ 3306-2376, <https://orcid.org/0009-0003-4134-7019>

Фадеекина Ирина Николаевна, к.т.н., доцент кафедры химии, новых технологий и материалов, ФГБОУ ВО Университет «Дубна» (141980, Россия, Московская область, г. Дубна, ул. Университетская, д. 19); научный сотрудник, Центр прикладной физики Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н. Флерова, Объединенный институт ядерных исследований (ОИЯИ) (141980, Московская область, г. Дубна, ул. Жолио-Кюри, д. 6). E-mail: i.fadeikina@yandex.ru. Scopus Author ID 57195429022, SPIN-код РИНЦ 1551-0281, <https://orcid.org/0009-0006-5094-6760>

Андреев Евгений Валерьевич, младший научный сотрудник, Центр прикладной физики Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н. Флерова, Объединенный институт ядерных исследований (ОИЯИ) (141980, Московская область, г. Дубна, ул. Жолио-Кюри, д. 6). E-mail: evandreev@jinr.ru. Scopus Author ID 57802413100, SPIN-код РИНЦ 8902-4526, <https://orcid.org/0009-0003-6924-2622>

Нечаев Александр Николаевич, к.х.н., доцент кафедры химии, новых технологий и материалов, ФГБОУ ВО «Университет «Дубна»» (141980, Россия, Московская область, г. Дубна, ул. Университетская, д. 19); заместитель начальника по научной работе, Центр прикладной физики Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н. Флерова, Объединенный институт ядерных исследований (ОИЯИ) (141980, Московская область, г. Дубна, ул. Жолио-Кюри, д. 6). E-mail: nechaeffalexander@yandex.ru. Scopus Author ID 7004823934, SPIN-код РИНЦ 7820-4035, <https://orcid.org/0000-0002-5138-4265>

About the Authors

Vasily K. Kabarukhin, Student, Dubna State University (19, Universitetskaya ul., Dubna, Moscow oblast, 141980, Russia); Postgraduate Student, ITMO University (49-A, Kronverkskii pr., St. Petersburg, 197101, Russia). E-mail: svkaba3@yandex.ru. RSCI SPIN-code 3306-2376, <https://orcid.org/0009-0003-4134-7019>

Irina N. Fadeikina, Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Chemistry, New Technologies and Materials, Dubna State University (19, Universitetskaya ul., Dubna, Moscow oblast, 141980, Russia); Researcher, Center of Applied Physics, Flerov Laboratory of Nuclear Reactions, Joint Institute for Nuclear Research (6, Zholio-Kyuri ul., Dubna, Moscow oblast, 141980, Russia). E-mail: i.fadeikina@yandex.ru. Scopus Author ID 57195429022, RSCI SPIN-code 1551-0281, <https://orcid.org/0009-0006-5094-6760>

Evgeny V. Andreev, Junior Researcher, Center of Applied Physics, Flerov Laboratory of Nuclear Reactions, Joint Institute for Nuclear Research (6, Zholio-Kyuri ul., Dubna, Moscow oblast, 141980, Russia). E-mail: evandreev@jinr.ru. Scopus Author ID 57802413100, RSCI SPIN-code 8902-4526, <https://orcid.org/0009-0003-6924-2622>

Alexander N. Nechaev, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Chemistry, New Technologies and Materials, Dubna State University (19, Universitetskaya ul., Dubna, Moscow oblast, 141980, Russia); Deputy Head of Research, Center of Applied Physics, Flerov Laboratory of Nuclear Reactions, Joint Institute for Nuclear Research (6, Zholio-Kyuri ul., Dubna, Moscow oblast, 141980, Russia). E-mail: nechaeffalexander@yandex.ru. Scopus Author ID 7004823934, RSCI SPIN-code 7820-4035, <https://orcid.org/0000-0002-5138-4265>

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

УДК 544.3.032

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2026-21-1-98-108>

EDN EUJEZL



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Особенности морфологии смесей биodeградируемый пластик–эластомер

Н.Д. Блинов^{1,2,✉}, Л.С. Шибряева^{1,2,3}, М.О. Кульпина², А.Н. Неретина⁴, В.Э. Славкина²

¹ Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва 119334 Россия

² Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ, Москва, 109428 Россия

³ МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, 119454 Россия

⁴ Институт проблем экологии и эволюции им. Северцова Российской академии наук, Москва 119071 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: nik.blinov76@gmail.com

Аннотация

Цели. Получение данных о совместимости полимерной смеси на основе поли-3-гидроксibuтирата и бутадиен-нитрильного каучука для создания биodeградируемого полимера с улучшенными механическими свойствами.

Методы. Методами оптической и сканирующей электронной микроскопии с применением компьютерной обработки, дифференциальной сканирующей калориметрии, математического анализа, инфракрасной Фурье-спектроскопии изучены пленочные образцы смесей биodeградируемого пластика и эластомера на примере смесей полигидроксibuтирата и бутадиен-нитрильного каучука.

Результаты. Установлено, что изучаемые смеси имеют гетерогенно-гетерофазную структуру. За счет кинетической совместимости проявляется взаимодействие между карбонильной группой полигидроксibuтирата и нитрильной группой блока акрилонитрила бутадиен-нитрильного каучука. Замечено изменение кристаллических областей полигидроксibuтирата при его смешении с каучуком. По результатам проведенного расчета энергии Гиббса смешения подтверждено взаимодействие карбонильных и нитрильных групп. Результатами микроскопии показана локализация частиц полигидроксibuтирата вокруг частиц каучука. Обсуждаются причины такого явления.

Выводы. Исследования показали связь между морфологией и содержанием компонентов в образцах. Изменение состава влияет на структуру и свойства поверхности и объема. Формирование ассоциатов приводит к образованию границы раздела, притягивающей второй компонент. По теории Флори–Хаггинса, уравнениям Авраами и микроскопическим данным выявлен сложный механизм взаимодействия: сближение и образование химических связей, перестройка кристаллических областей, переход сферолитных частиц в ламеллярные, диффузия макромолекул каучука, ассоциация частиц полигидроксibuтирата вокруг каучука и завершение химических связей.

Ключевые слова

биополимеры, полигидроксibuтират, бутадиен-нитрильный каучук, совместимость полимеров, морфология структуры, совместимость компонентов

Поступила: 14.08.2024

Доработана: 19.09.2025

Принята в печать: 16.01.2026

Для цитирования

Блинов Н.Д., Шибряева Л.С., Кульпина М.О., Неретина А.Н., Славкина В.Э. Особенности морфологии смесей биodeградируемый пластик–эластомер. *Тонкие химические технологии*. 2026;21(1):98–108. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2026-21-1-98-108>

RESEARCH ARTICLE

Morphology features of biodegradable plastic–elastomer blends

Nikita D. Blinov^{1,2,✉}, Ludmila S. Shybryaeva^{1,2,3}, Maria O. Kulpina², Anna N. Neretina⁴, Viktoria E. Slavkina²

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

² Federal Scientific Agroengineering Center VIM, Moscow, 109428 Russia

³ MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119454 Russia

⁴ A.N. Severtsov Institute of Ecology and Evolution, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: nik.blinov76@gmail.com

Abstract

Objectives. To obtain data on the compatibility of a polymer blend based on poly-3-hydroxybutyrate and butadiene-nitrile rubber for the development of a biodegradable polymer with improved mechanical properties.

Methods. Film samples of biodegradable plastic–elastomer blends, using mixtures of poly-3-hydroxybutyrate and butadiene-nitrile rubber as a case study, were investigated by means of optical and scanning electron microscopy with computer-aided image analysis, differential scanning calorimetry, mathematical analysis, and Fourier transform infrared spectroscopy.

Results. The mixtures studied herein were found to have a heterogeneous heterophase structure. The interaction between the carbonyl group of poly-3-hydroxybutyrate and the nitrile group of acrylonitrile block of acrylonitrile butadiene-nitrile rubber is shown due to kinetic compatibility. A change in the crystalline regions of poly-3-hydroxybutyrate when it is mixed with rubber was also noted. The results of the Gibbs energy calculation of mixing confirmed the interaction of carbonyl and nitrile groups. Microscopy results show the localization of poly-3-hydroxybutyrate particles around rubber particles. The reasons for this phenomenon are discussed here.

Conclusions. Studies have shown a relationship between morphology and component content of the samples. The change in composition affects the structure and properties of the surface and volume. The formation of associates leads to the formation of an interface which attracts the second component. The Flory–Huggins theory, Avrami equations, and microscopic data established a complex interaction mechanism: convergence and formation of chemical bonds, rearrangement of crystalline regions, transition of spherulitic particles into lamellar particles, diffusion of rubber macromolecules, association of poly-3-hydroxybutyrate particles around the rubber, and completion of chemical bonds.

Keywords

biopolymers, poly-3-hydroxybutyrate, butadiene-nitrile rubber, polymer compatibility, structure morphology, component compatibility

Submitted: 14.08.2024

Revised: 19.09.2025

Accepted: 16.01.2026

For citation

Blinov N.D., Shybryaeva L.S., Kulpina M.O., Neretina A.N., Slavkina V.E. Morphology features of biodegradable plastic–elastomer blends. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2026;21(1):98–108. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2026-21-1-98-108>

ВВЕДЕНИЕ

Применение традиционных материалов в промышленности остается важным аспектом производства благодаря их проверенной надежности, доступности и хорошо изученным свойствам, что позволяет обеспечивать стабильное качество продукции и оптимизировать затраты [1]. По мере естественного истощения ископаемых ресурсов все больший удельный вес в использовании материалов стали занимать конструкционные неметаллические и композиционные материалы [2]. В настоящее время наблюдается быстрый рост производства полимерных композитов,

внедрение их в различные технические отрасли, успешное вытеснение традиционных материалов: металлов, керамики и др. [3, 4]. Высокие темпы развития рынка полимерных композиционных материалов определяются широким спектром их свойств, превосходящих свойства традиционных материалов, а также вариативным подходом к созданию изделия, начиная с моделирования его структуры, свойств и формы и заканчивая выбором технологий производства [5].

Недостатком данных материалов является необходимость утилизации и переработки, поскольку неutilizированные отходы пластика наносят

вред окружающей среде [6, 7]. Большая часть производимого пластика — это одноразовый пластик. Примерно 40% производимого пластика используется в упаковочном секторе. Наиболее часто применяемыми термопластами для упаковки являются полиэтилен, полиэтилентерефталат, полипропилен и полистирол. В 2016 г. на их долю приходилось более 60% общего спроса на пластики в Европе. В России также основная доля пластиков приходится на упаковку, занимая более 40% рынка полимеров. Это, в сочетании с культурой одноразового использования, приводит к двум основным последствиям: загрязнению окружающей среды и потере ценного ресурса. В ЕС 70% собранных пластиковых отходов отправляются на свалки или сжигаются. В США 53% всех твердых бытовых отходов (ТБО) попадают на полигоны, при этом пластиковые отходы составляют 13% ТБО. В России ситуация также остается сложной: ежегодно образуется более 3.5 млн тонн пластиковых отходов, из которых перерабатывается лишь около 10–12% [8, 9].

Потенциал переработки пластиковых отходов остается в значительной степени неиспользованным во всем мире. Глобальный уровень переработки пластика остается крайне низким — всего 6% от общего спроса на пластик. В России переработка также сталкивается с трудностями, такими как нехватка инфраструктуры, низкая осведомленность населения и высокая доля смешанных отходов, что усложняет сортировку и дальнейшую утилизацию [10, 11].

Известно, что полимерные материалы разлагаются в почве от 100 до 500 лет в зависимости от состава. Попадая в землю, пластмассы распадаются на мелкие частицы и начинают выбрасывать в окружающую среду токсические вещества: хлор, стирол, формальдегид, фенол, хлоропрен, уретан и др. [12, 13]. Решением данной проблемы может стать применение биodeградируемых материалов.

Биополимеры отличаются от привычных пластиков, тем, что они способны разлагаться в природных условиях под действием физических процессов, а также микроорганизмов — бактерий и грибов. В основе этих полимеров лежит биодеструкция, то есть совокупность разрушающих данный материал химических и физических процессов, вызванных воздействием микроорганизмов [14].

Сегодня биополимеры составляют примерно 1% от 335 млн тонн полимеров, производимых ежегодно, но по мере роста спроса и появления более совершенных биополимеров рынок постоянно растет [15].

При разработке и создании новых полимерных биоразлагаемых материалов встает вопрос совместности используемых компонентов. Для обеспечения требуемого комплекса свойств необходимо

решить проблемы жесткости биodeградируемых пластиков. Решением становится добавка эластомера, но появляется другая проблема — термодинамическая несовместимость между поли-3-гидроксибутиратом (ПЗГБ) и бутадиен-нитрильным каучуком, обусловленной различиями в их параметрах растворимости, полярности и структуре макромолекул. Термодинамическая несовместимость приводит к формированию гетерофазной морфологии, что может оказывать как отрицательное, так и положительное влияние на свойства смеси. В этом случае становится интересен вопрос морфологии подобных систем.

Данная работа посвящена исследованию морфологии биodeградируемой смеси пластик–эластомер.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Из всего многообразия биорезорбируемых полигидроксиалканоатов, был выбран ПЗГБ, получаемый методом микробного синтеза. Благодаря биосинтетическому происхождению ПЗГБ считается одним из наиболее безопасных полиэфиров жирных кислот. ПЗГБ является полностью биоразлагаемым пластиком, устойчивым к ультрафиолетовому облучению. ПЗГБ имеет множество преимуществ перед другими, среди которых ключевыми являются: высокая биосовместимость, стабильность свойств и контролируемое биоразложение в широком диапазоне температур. Хотя этот полимер стабилен в водной среде, он поддается биологическому разложению в морской воде, почве, в средах компостирования и переработки отходов. В компосте при влажности 85% и температуре 20–60°C он разлагается на воду и углекислый газ за 7–10 недель [16–18].

Однако пленки из ПЗГБ получаются крайне жесткими и хрупкими, что является недостатками их использования [19]. Для увеличения эластичности, и, следовательно, для повышения физико-механических характеристик, ПЗГБ смешивается с бутадиен-нитрильным синтетическим каучуком БНКС-28АМН. Основные свойства данных материалов представлены в табл. 1 и 2.

Изучаемые в работе смеси полимеров ПЗГБ (*Biopolymer*, Германия) и БНКС-28АМН (*Красноярский завод синтетического каучука*, Россия) получали по растворной технологии из пленок, приготовленных механическим смешением 2%-ных растворов компонентов при 80°C.

Взаимодействие компонентов изучалось методом инфракрасной (ИК) Фурье-спектроскопии на ИК-спектрометре СИМЕКС ФТ-801 (*СИМЕКС*, Россия) с алмазной приставкой нарушенного полного внутреннего отражения.

Таблица 1. Основные характеристики ПЗГБ

Table 1. Main characteristics of poly-3-hydroxybutyrate (PЗНВ)

Характеристика Characteristics	Показатель Indicator
Размер частиц, мкм Particle size, μm	40
Показатель текучести расплава, г/10 мин ($T = 185^\circ\text{C}$, нагрузка 2.16 кг) Melt flow rate, g/10 min ($T = 185^\circ\text{C}$, 2.16 kg load)	3.2–3.6
Молекулярная масса (средневязкостная) Molecular weight (viscosity average)	250000
Плотность, г/см ³ Density, g/cm ³	1.25
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа, не менее Tensile breaking stress, MPa, no less	35–40
Относительное удлинение при разрыве, % не менее Relative elongation at break, % at least	5–7
Температура стеклования, $^\circ\text{C}$ Glass transition temperature, $^\circ\text{C}$	5–10
Температура плавления, $^\circ\text{C}$ Melting temperature, $^\circ\text{C}$	173–180
Температура начала термодеструкции, $^\circ\text{C}$ Temperature of thermal destruction onset, $^\circ\text{C}$	150
Степень кристалличности, % Crystallinity level, %	65–80

Возможность смешения и совмещения компонентов оценивалась по результатам расчета энтальпии, энтропии и энергии Гиббса смешения по теории Флори–Хаггинса.

Анализ морфологии структур проводился по микрофотографиям, полученным на микроскопе Levenhuk MedPro 600 FLUO (*Левенгук*, Россия), снабженном окулярной цифровой камерой Altami UCMOC2000КРВ (*Альтами*, Россия). Дополнительная визуализация морфологии проводилась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе TESCAN MIRA 3 LMN (*TESCAN*, Чехия) с катодом Шоттки. Поверхность образцов пленок для СЭМ напылялась золотом с толщиной слоя напыления около 10 нм на установке S150A Sputter Coater (*Edwards*, Великобритания). Расчет и установление характеристик кристаллических областей велся по уравнениям Авраами

Таблица 2. Основные характеристики БНКС-28АМН

Table 2. Main characteristics of BNKS-28AMN

Показатель Indicator	БНКС-28АМН 2-я группа BNKS-28AMN 2nd group	Метод испытания Testing method
Вязкость по Муни (1+4) 100 $^\circ\text{C}$, усл.ед. Mooney viscosity (1+4) 100 $^\circ\text{C}$, a.u.	61–70	ТУ 38.30313-2006
Разброс вязкости по Муни внутри партии МБ (1+4) 100 $^\circ\text{C}$, усл.ед. Variation of Mooney toughness within the MB batch (1+4) 100 $^\circ\text{C}$, a.u.	≤ 8	ТУ 38.30313-2006
Массовая доля свя- занного нитрила акри- ловой кислоты, % Mass fraction of bound acrylic acid nitrile, %	27–30	ТУ 38.30313-2006
Потери массы при сушки, % Weight loss during drying, %	≤ 0.8	ТУ 38.30313-2006
Массовая доля золы, % Mass fraction of ash, %	≤ 1.0	ТУ 38.30313-2006
Растворимость в метилэтилкетоне, % Methyl ethyl ketone solubility, %	≥ 95	ТУ 38.30313-2006
Тип антиоксиданта Antioxidant type	Не окраши- вающий Nonstaining	–
Массовая доля антиоксиданта агидол-2, % Mass fraction of agidol-2 antioxidant, %	0.5–1.2	ТУ 38.30313-2006

в программном обеспечении OriginPro 8 по данным дифференциальной сканирующей калориметрии при скорости сканирования 8 $^\circ$ в минуту, полученных на микрокалориметре ДСМ-2М (Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для образования единой системы из термодинамически несовместимых полимеров необходимо проявление физического, физико-химического или только химического взаимодействия. Результаты расчета совместимости компонентов представлены в табл. 3 и 4.

Таблица 3. Энергия Гиббса ΔG_{mix} смешения смесей ПЗГБ и нитрила акриловой кислоты (НАК)

Table 3. Gibbs energy ΔG_{mix} of mixing P3NB with acrylonitrile

Состав смеси, % Mixture composition, %		ΔG_{mix} , Дж/моль ΔG_{mix} , J/mol
ПЗГБ P3NB	НАК Acrylonitrile	
10	90	-0.006
20	80	-0.011
30	70	-0.014
40	60	-0.017
50	50	-0.018
60	40	-0.019
70	30	-0.018
80	20	-0.015
90	10	-0.011

С учетом теории Флори–Хаггинса показано, что в случае попытки совмещения структур ПЗГБ и блоков нитрила акриловой кислоты $\Delta G_{\text{mix}} < 0$.

В случае же расчета полных молекул компонентов результаты расчетов ($\Delta G_{\text{mix}} > 0$) подтверждают термодинамическую несовместимость данных полимеров.

Таким образом для ПЗГБ и БНКС взаимодействие может быть выражено в виде образования связей между карбонильной и нитрильной группами. Согласно данным ИК-спектроскопии, совмещение данных компонентов приводит к межмолекулярным взаимодействиям по нитрильным группам каучука и карбонильным группам ПЗГБ с образованием сшивок,

Таблица 4. Энергия Гиббса ΔG_{mix} смешения смесей ПЗГБ–БНКС-28АМН

Table 4. Gibbs energy ΔG_{mix} of mixing P3NB with BNKS-28AMN

Состав смеси, % Mixture composition, %		ΔG_{mix} , Дж/моль ΔG_{mix} , J/mol
ПЗГБ P3NB	БНКС BNKS	
10	90	8585.964
20	80	15263.937
30	70	20033.918
40	60	22895.907
50	50	23849.903
60	40	22895.907
70	30	20033.918
80	20	15263.937
90	10	8585.964

о чем свидетельствует интенсивность пика 2250 см^{-1} , отсутствующего в спектрах отдельных компонентов.

По результатам ИК-спектроскопии (рис. 1а) показано, что на спектрах поверхности есть полоса $\sim 967 \text{ см}^{-1}$, соответствующая транс-структурам в БНКС, и есть полоса $\sim 2250 \text{ см}^{-1}$, свидетельствующая о взаимодействии.

Наличие полосы 2250 см^{-1} характеризует с одной стороны нитрильную группу каучука БНКС-28, а с другой стороны протекание реакции, показанной на рис. 2.

Кроме химического процесса, возможно образование соединения на основе физического взаимодействия (рис. 3).

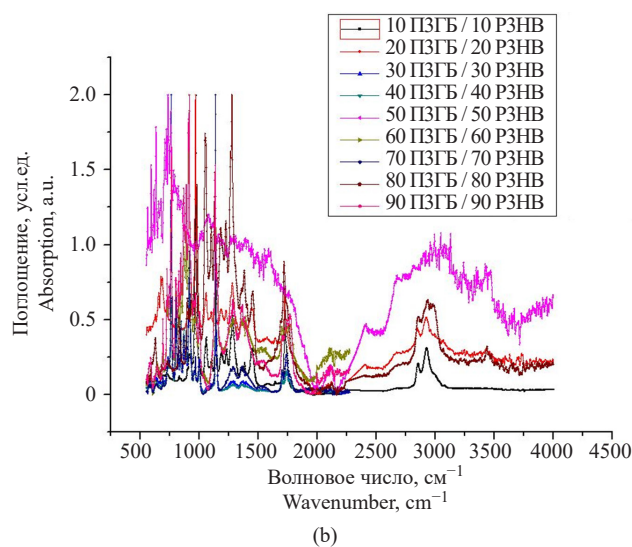
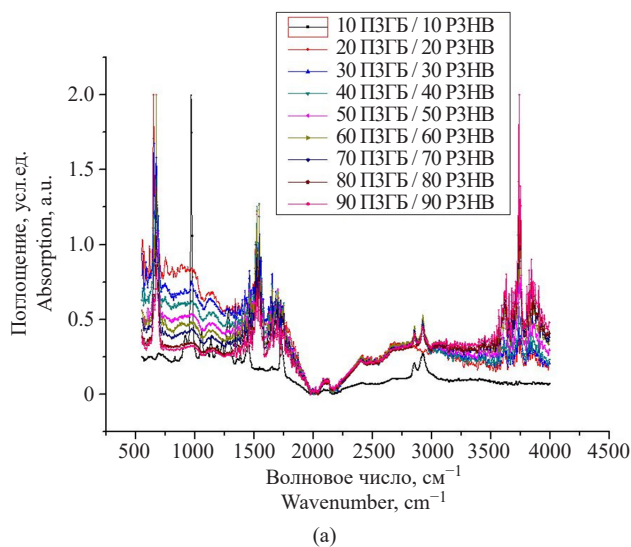


Рис. 1. Инфракрасные спектры поверхности (а) и объема (б) образцов

Fig. 1. Infrared spectra of the surfaces (a) and volumes (b) of the samples

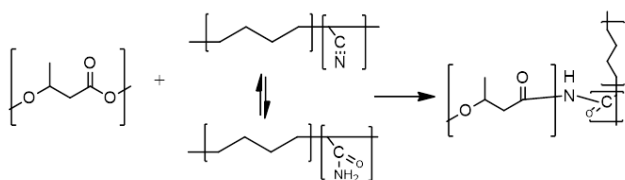


Рис. 2. Схема химического взаимодействия ПЗГБ с БНКС через образование амидной связи

Fig. 2. Scheme of chemical interaction between P3NB and BNKS through amide bond formation

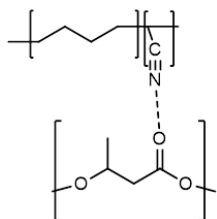


Рис. 3. Схема образования соединения с помощью физических связей

Fig. 3. Scheme of compound formation via physical bonds

В объеме (рис. 1b) полоса 2250 см^{-1} практически пропадает, интенсивность полосы $\sim 967\text{ см}^{-1}$ уменьшается и появляется ряд полос в области $\sim 1500\text{--}1580\text{ см}^{-1}$, обозначающих двойные связи.

Таким образом, сделан вывод о том, что матрицей во всем диапазоне содержания компонентов является БНКС, и на поверхности образцов взаимодействие компонентов сильнее.

Подобное взаимодействие должно оказывать влияние на протекание процессов кристаллизации и плавления. Исходя из этого проводили расчет параметров процесса изотермической кристаллизации по уравнениям Аврами (табл. 5).

Из полученных данных можно сделать вывод, что происходит переход сферолитных структур в ламеллярные, и такие структуры распределяются вокруг связанных цепей каучука.

Локализацию частиц ПЗГБ вокруг цепей каучука на поверхности можно визуализировать благодаря зарядке частиц ПЗГБ под электронным пучком, и это подтверждают результаты сканирующей электронной микроскопии (рис. 4).

По результатам микроскопии видно, что часть ПЗГБ диспергирует на поверхность. В зависимости от состава и силы взаимодействия компонентов, присутствие ПЗГБ на поверхности различно. Из анализа микрофотографий СЭМ видна локализация и агрегация частиц ПЗГБ вокруг частиц каучуковой матрицы. Из полученных результатов, а также принимая во внимание представление о возможном механизме компонентов, можно сделать следующие выводы:

- в ПЗГБ при введении в него каучука в процессе взаимодиффузии компонентов образуются две модификации кристаллитов, по-разному взаимодействующих с каучуком;
- по-видимому, часть кристаллитов остается в объеме материала, а часть диффундирует на поверхность, при взаимодействии с каучуком претерпевает перестройку из сферолитов в ламеллярные

Таблица 5. Параметры процесса кристаллизации

Table 5. Parameters of the crystallization process

Образец Sample	Температура, °C Temperature, °C	Параметры изотермической кристаллизации Parameters of isothermal crystallization				
		n_1	k_1	n_2	k_2	$\tau_{0.5}, \text{ c}$ $\tau_{0.5}, \text{ s}$
100% ПЗГБ 100% РЗНВ	105	3.66	$1.10 \cdot 10^{-10}$	2.25	$1.10 \cdot 10^{-6}$	400
90% ПЗГБ 90% РЗНВ		2.33	$3.16 \cdot 10^{-7}$	2.0	$1.10 \cdot 10^{-5}$	285
80% ПЗГБ 80% РЗНВ		2.56	$5.10 \cdot 10^{-7}$	1.25	$1.10 \cdot 10^{-3}$	190/380
70% ПЗГБ 70% РЗНВ		3.3	$4.10 \cdot 10^{-9}$	1.4	$1.58 \cdot 10^{-4}$	165/240

Примечание: n_1 — показатель Аврами при первичном этапе кристаллизации; k_1 — константа скорости изотермической кристаллизации для первичного этапа; n_2 — показатель Аврами при вторичном этапе кристаллизации; k_2 — константа скорости изотермической кристаллизации для вторичного этапа; $\tau_{0.5}$ — период полукристаллизации.

Note: n_1 is the Avrami exponent for the primary crystallization stage; k_1 is the rate constant for isothermal crystallization for the primary stage; n_2 is the Avrami exponent for the secondary crystallization stage; k_2 is the rate constant for isothermal crystallization for the secondary stage; $\tau_{0.5}$ is a half-crystallization period.

структуры и локализуется вокруг сцепленных с ними макромолекул каучука.

Сходные процессы происходят как в объеме, так и на поверхности. Как показано на микрофотографиях в проходящем и отраженном свете (рис. 5 и 6) в образцах исследуемых композиций происходит образование ассоциатов, которое протекает, в основном, на поверхности образцов.

Проведенная компьютерная обработка микрофотографий позволила провести оценку размеров частиц в объеме и на поверхности образцов (рис. 7 и 8).

Как видно из представленных зависимостей, на поверхности образцов частиц больше и их распределение по размерам шире. Также видно смещение максимума размеров с 70 на 80% ПЗГБ.

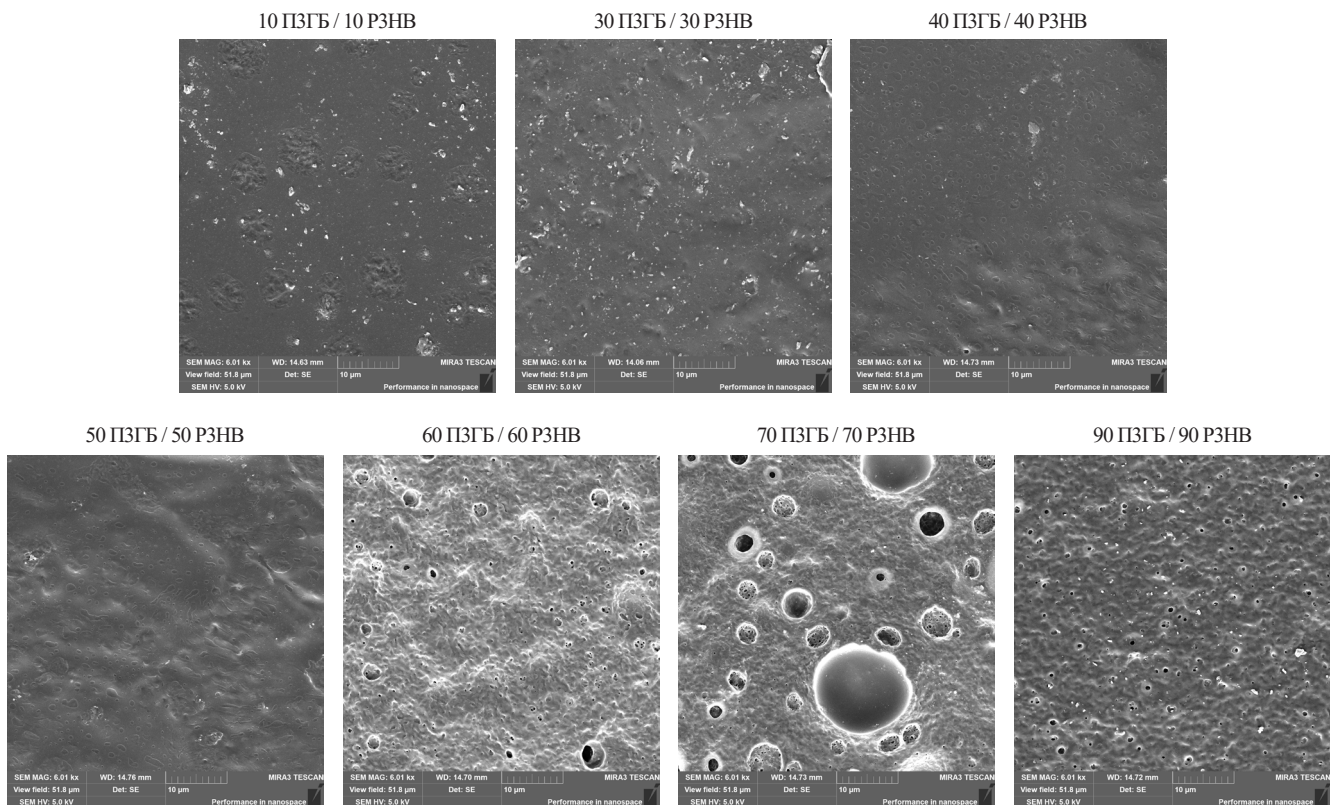


Рис. 4. Микрофотографии СЭМ

Fig. 4. Scanning electron microscopy microphotographs

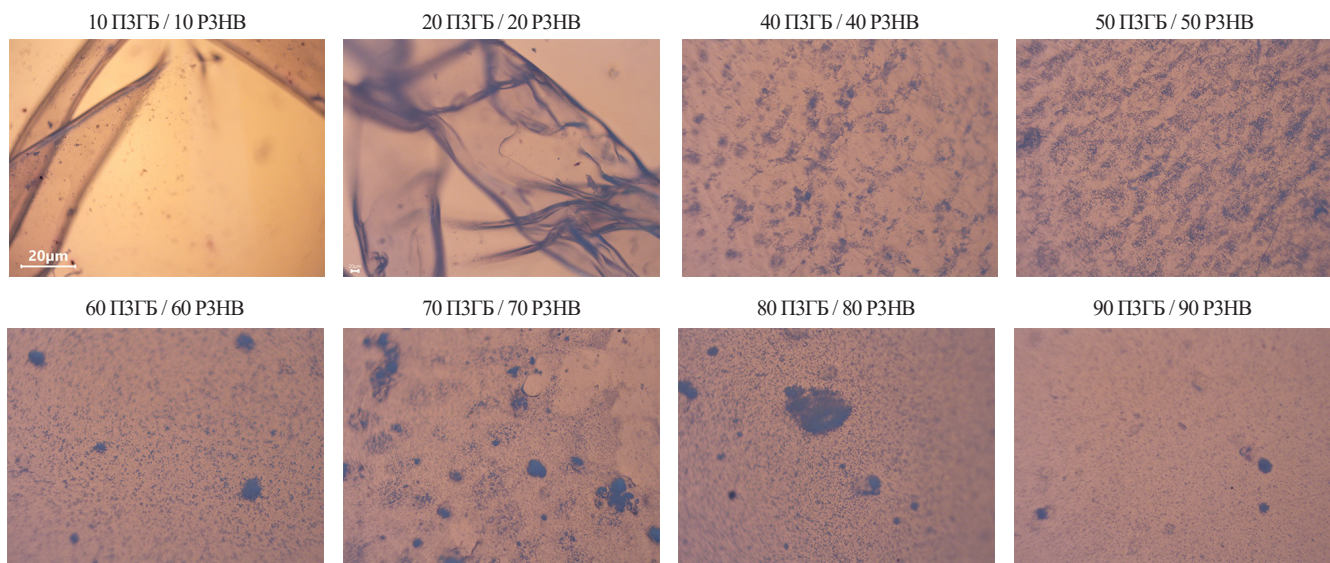


Рис. 5. Микрофотографии объема образцов (проходящий свет, увеличение 10×)

Fig. 5. Microphotographs of sample volume (transmitted light, magnification 10×)

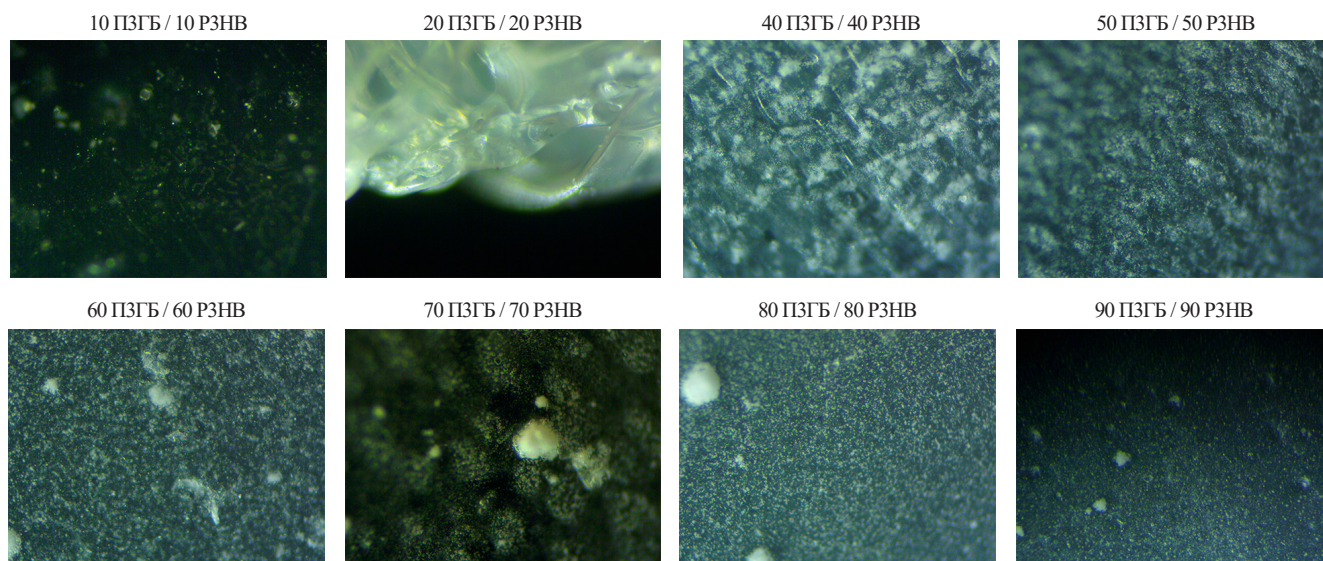


Рис. 6. Микрофотографии поверхности образцов (отраженный свет, увеличение 10×)

Fig. 6. Microphotographs of sample surface (reflected light, magnification 10×)

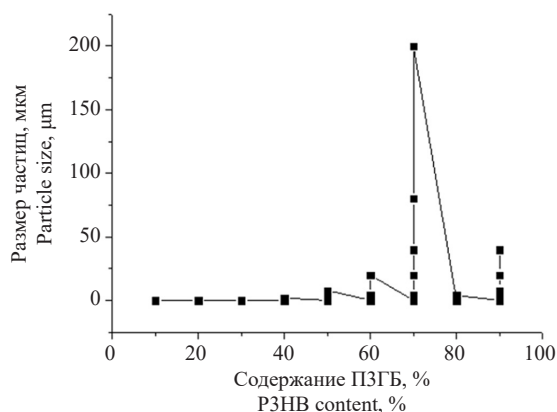


Рис. 7. Оценка размеров частиц в объеме образцов

Fig. 7. Estimation of particle sizes in the sample volume

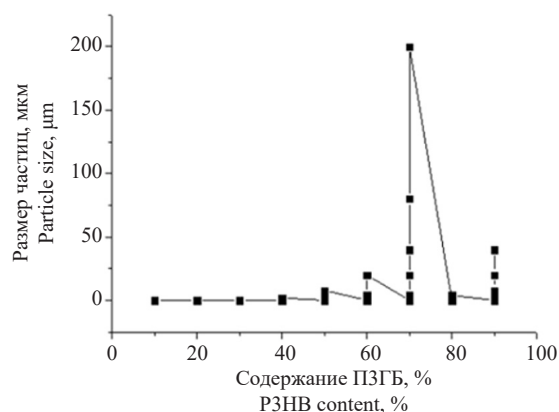


Рис. 8. Оценка размеров частиц на поверхности образцов

Fig. 8. Estimation of particle sizes on the surface of samples

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных исследований показывают взаимосвязь морфологии и содержания компонентов в исследуемых образцах. Выявлено влияние изменения состава на структуру и свойства как поверхности, так и объема, показано, что формирование ассоциатов влечет формирование границы раздела, на которую «притягивается» второй компонент.

Из расчетов по теории Флори–Хаггинса, критерия геометрии частиц n_1 уравнений Авраами, результатов оптической и сканирующей электронной микроскопии установлено взаимодействие выражается в виде достаточно сложного механизма, который последовательно состоит из:

- сближения блоков нитрила акриловой кислоты со сферолитами ПЗГБ при нагревании, начала образования химических связей;

- перестройки кристаллических областей ПЗГБ при введении каучука;
- перехода сферолитных частиц в ламеллярные;
- диффундирования связанных с «распрявившимися» сферолитами макромолекул каучука на поверхность;
- ассоциации частиц ПЗГБ и локализации их вокруг частиц каучука;
- завершения образования химических связей.

Вклад авторов

Н.Д. Блинов — получение образцов для исследования, написание текста статьи.

Л.С. Шибряева — выбор направления и методическое сопровождение исследования, общее руководство.

М.О. Кульпина — исследование процесса кристаллизации.

А.Н. Неретина — проведение электронной микроскопии и ее интерпретация.

В.Э. Славкина — обзор литературы, редактирование рукописи.

Authors' contributions

N.D. Blinov — obtaining samples for the study, writing the text of the article.

L.S. Shibryaeva — research idea, methodological support, general management.

M.O. Kulpina — carrying out the study of the crystallization process.

A.N. Neretina — carrying out electron microscopy and its interpretation.

V.E. Slavkina — literature review, editing the article.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflict of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колобков А.С. Полимерные композиционные материалы для различных конструкций авиационной техники (обзор). *Труды ВИАМ*. 2020;6-7(89):38–44. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-67-38-44>
2. Романченко Н.М. Использование полимерных материалов разных видов в агропромышленном производстве. В сб.: *Наука и образование: опыт, проблемы, перспективы развития: Материалы международной научно-практической конференции*. Красноярск; 2021. Т. 1. Ч. 2. С. 176–180. <https://www.elibrary.ru/ovgemh>
3. Шарипов Г.Н. Передовая современная авиация на основе композиционных материалов. *J. New Century Innovations*. 2024;51(2):41–44.
4. Гладунова О.И., Лысенко А.А. Мировой и российский рынок полимерных композиционных материалов. Тенденции и перспективы. *Композитный мир*. 2021;3(96):28–33. <https://elibrary.ru/gqezdg>
5. Zanchin G., Leone G. Polyolefin thermoplastic elastomers from polymerization catalysis: Advantages, pitfalls and future challenges. *Progress Polym. Sci.* 2021;113:101342. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2020.101342>
6. Канунникова К.И., Канунникова Р.Р. Пути и способы решения существующих проблем утилизации полимерных отходов. *Международный журнал гуманитарных и естественных наук*. 2021;12-1(63):80–82. <https://doi.org/10.24412/2500-1000-2021-12-1-80-82>
7. Копнина О.В., Мерзликina А.И., Ключникова Н.В. Проблемы утилизации и переработки отходов полиэтилен-терефталата. *Молодежный вестник Новороссийского филиала Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова (Молодежный вестник НФ БГТУ)*. 2023;3(4-12):46–50. <https://elibrary.ru/bkxyllh>
8. Колбасина Ю.С., Соседенко Т.Ю. Биоразлагаемая пластмасса – решение глобальной пластиковой проблемы. *Вестник науки*. 2023;2(5-62):496–505. <https://elibrary.ru/syinyq>
9. Яковлева Е.А., Петрова А.С. Проблемы использования биоразлагаемой упаковки в Российской Федерации. В сб.: *Дни науки и инноваций НовГУ: Материалы XXI Всероссийской научной конференции преподавателей, аспирантов и студентов НовГУ*. Великий Новгород: Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого. 2022. Т. 4. С. 94–99. <https://doi.org/10.34680/978-5-89896-816-8/2022.DN-4.16>
10. Файзулина Ю.Р. Основные методы утилизации и сокращения пластиковых отходов. *Дневник науки*. 2022;3(63):4. <https://www.elibrary.ru/bzeaio>
11. Аксеновская Ю.М., Аксеновский А.В. Экологическая безопасность и проблемы утилизации бытовых и промышленных отходов. *Наука и Образование*. 2022;5(2):205. <https://www.elibrary.ru/zxbqxm>
12. Безязыкая Р.А., Киприя А.В., Сокупенко Е.Л. Применение биоразлагаемых полимерных материалов для решения экологических проблем. *Пожарная и техносферная безопасность: проблемы и пути совершенствования*. 2021;1(8):41–42. <https://www.elibrary.ru/lbpcxm>

REFERENCES

1. Kolobkov A.S. Polymeric composite materials for various aircraft structures (review). *Trudy VIAM = Proceedings of VIAM*. 2020;6-7(89):38–44 (in Russ.). <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-67-38-44>
2. Romanchenko N.M. Use of different types of polymeric materials in agricultural production. In: *Science and Education: Experience, Problems, and Development Prospects: Materials of the International Scientific and Practical Conference*. Krasnoyarsk; 2021. V. 1. Part 2. P. 176–180 (in Russ.). <https://elibrary.ru/ovgemh>
3. Sharipov G.N. Advanced modern aviation based on composite materials. *J. New Century Innovations*. 2024;2(51):41–44 (in Russ.).
4. Gladunova O.I., Lysenko A.A. World and Russian market of polymer composite materials. Tendencies and prospects. *Kompozitnyi mir = Composite World*. 2021;3(96):28–33 (in Russ.). <https://elibrary.ru/gqezdg>
5. Zanchin G., Leone G. Polyolefin thermoplastic elastomers from polymerization catalysis: Advantages, pitfalls and future challenges. *Progress Polym. Sci.* 2021;113:101342. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2020.101342>
6. Kanunnikova K.I., Kanunnikova R.R. Ways and methods of solving existing problems of polymer waste disposal. *Mezhdunarodnyi zhurnal gumanitarnykh i estestvennykh nauk = International Journal of Humanities and Natural Sciences*. 2021;12-1(63):80–82 (in Russ.). <https://doi.org/10.24412/2500-1000-2021-12-1-80-82>
7. Koptina O.V., Merzlikina A.I., Klyuchnikova N.V. Problems of polyethylene terephthalate waste disposal and recycling. *Molodezhnyi Vestnik NF BGTU*. 2023;3(4-12):46–50 (in Russ.). <https://elibrary.ru/bkxyllh>
8. Kolbasina Y.S., Sosedenko T.Y. Biodegradable plastic is solution to global plastic problem. *Vestnik Nauki*. 2023;2(5-62):496–505 (in Russ.). <https://elibrary.ru/syinyq>
9. Yakovleva E.A., Petrova A.S. Problems of the use of biodegradable packaging in the Russian Federation. In: *Days of Science and Innovation of Novgorod State University: Proceedings of the 21st All-Russian Scientific Conference of Teachers, Graduate Students and Students of Novgorod State University: Velikii Novgorod*: Novgorod State University; 2022. V. 4. P. 94–99 (in Russ.). <https://doi.org/10.34680/978-5-89896-816-8/2022.DN-4.16>
10. Faizulina Yu.R. Basic methods for disposing and reducing plastic waste. *Dnevnik nauki*. 2022;3(63):4 (in Russ.). <https://www.elibrary.ru/bzeaio>
11. Aksevnovskaya Yu.M., Aksevnovskii A.V. Environmental safety and problems of household and industrial waste disposal. *Nauka i Obrazovanie*. 2022;5(2):205 (in Russ.). <https://www.elibrary.ru/zxbqxm>
12. Bezazykaya R.A., Kiprya A.V., Sokupenko E.L. Application of biodegradable polymer materials for solving environmental problems. *Pozharnaya i tekhnosfernaya bezopasnost': problemy i puti sovershenstvovaniya = Fire and Technosphere Safety: Problems and Ways of Improvement*. 2021;1(8):41–42 (in Russ.). <https://www.elibrary.ru/lbpcxm>

13. Мьяленко Д.М. Современные биоразлагаемые материалы с ускоренной деградацией для молочной и пищевой продукции (предметный обзор). *Пищевые системы*. 2023;6(1): 11–21. <https://doi.org/10.21323/2618-9771-2023-6-1-11-21>
14. Серик В.О. Применение биоразлагаемых материалов в производстве и жизни человека. В сб.: *Наука и молодежь: Материалы XVIII Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых*. Т. 1. Часть 1. Барнаул: Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова; 2021. С. 337–339. <https://www.elibrary.ru/qcqhhej>
15. Панфилов Б.В. Мировой рынок биополимеров. *Полимерные материалы. Изделия, оборудование, технологии*. 2019;7:53.
16. Романов Р.Р., Тюбаева П.М., Гаспарян К.Г., Ларкина Е.А., Попов А.А. Нетканые материалы на основе полигидроксibuтирата и производных хлорина. В сб.: *Биохимическая физика: труды XXIII Ежегодной молодежной конференции с международным участием*. Москва, 20–22 ноября 2023 г. М.: РУДН. 2024. С. 106–110. <https://www.elibrary.ru/vzivei>
17. Повернов П.А., Шибряева Л.С. Биоразложение двухкомпонентного ПКМ на основе ПГБ и БНКС-28 АМН. В сб.: *Экологические аспекты в науке и образовании: Материалы межвузовской научной конференции*. Москва, 18 апреля 2023 г. М.: РЭУ им. Г.В. Плеханова. 2023. С. 58–60. <https://www.elibrary.ru/imvfxl>
18. Ваганова Е.С., Айзатуллин Т.И., Кузиков Ю.А. Биоразлагаемые полимеры. В сб.: *Технологии в экологии: Сборник научных трудов. Международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов, молодых ученых, преподавателей, приуроченная к VII Ежегодному молодежному фестивалю в области устойчивого развития ВУЗЭКОФЕСТ*. Ульяновск, 22 апреля 2021 г. Ульяновск: Ульяновский государственный технический университет. 2021. С. 5–6. <https://elibrary.ru/mcoonl>
19. Носирова К.А. Исследование влияния триацетина на свойства пленок на основе поли-3-гидроксibuтирата. В сб.: *Физические методы в естественных науках и материаловедении: Материалы 58-й Международной научной студенческой конференции*. Новосибирск, 10–13 апреля 2020 г. Новосибирск: Новосибирский национальный исследовательский государственный университет. 2020. С. 57. <https://elibrary.ru/tbpgjp>
13. Myalenko D.M. Modern biodegradable materials with accelerated degradation for dairy and food products (subject review). *Pishchevye sistemy = Food Systems*. 2023;6(1):11–21 (in Russ.). <https://doi.org/10.21323/2618-9771-2023-6-1-11-21>
14. Serik V.O. Application of biodegradable materials in production and human life. In: *Science and Youth: Proceedings of the 18th All-Russian Scientific and Technical Conference of Students, Postgraduates and Young Scientists*. V. 1. Part 1. Barnaul: Polzunov Altai State Technical University; 2021. P. 337–339 (in Russ.). <https://www.elibrary.ru/qcqhhej>
15. Panfilov B.V. Global Biopolymer Market. *Polimernye materialy. Izdeliya, oborudovanie, tekhnologii = Polymer Materials. Products, Equipment, Technology*. 2019;7:53 (in Russ.).
16. Romanov R.R., Tyubaeva P.M., Gasparyan K.G., Larkina E.A., Popov A.A. Nonwoven materials based on polyhydroxybutyrate and chlorine derivatives. In: *Biochemical Physics: Proceedings of the 23rd Annual Youth Conference with International Participation*. Moscow, November 20–22, 2023. Moscow: RUDN. 2024. P. 106–110 (in Russ.). <https://www.elibrary.ru/vzivei>
17. Povernov P.A., Shibyayeva L.S. Biodegradation of two-component PCM based on PGBP and BNKS-28 AMN. In: *Ecological Aspects in Science and Education: Proceedings of the Interuniversity Scientific Conference*, Moscow, April 18, 2023. Moscow: G.V. Plekhanov Russian University of Economics. 2023. P. 58–60 (in Russ.). <https://www.elibrary.ru/imvfxl>
18. Vaganova E.S., Aizatullin T.I., Kuzhakov Yu.A. Biodegradable polymers. In: *Technologies in Ecology: Collection of Scientific Papers. International Scientific and Practical Conference of Students, Postgraduates, Young Scientists, Teachers, Dedicated to the 7th Annual Youth Festival in the Field of Sustainable Development VUZÉKOFEST*. Ulyanovsk, April 22, 2021. Ulyanovsk: Ulyanovsk State Technical University. 2021. P. 5–6 (in Russ.). <https://elibrary.ru/mcoonl>
19. Nosirova K.A. Investigation of the effect of triacetin on the properties of films based on poly-3-hydroxybutyrate. In: *Physical Methods in Natural Sciences and Materials Science: Proceedings of the 58th International Scientific Student Conference*. Novosibirsk, April 10–13, 2020. Novosibirsk: Novosibirsk National Research State University. 2020. P. 57 (in Russ.). <https://elibrary.ru/tbpgjp>

Об авторах

Блинов Никита Дмитриевич, младший научный сотрудник, ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук (199334, Россия, Москва, ул. Косыгина, д. 4); инженер, ФГБНУ «Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ» (ФГБНУ ФНАЦ ВИМ) (109428, Россия, Москва, 1-й Институтский проезд, д. 5). E-mail: nik.blinov76@gmail.com. Scopus Author ID 58295953000, SPIN-код РИНЦ 5033-8004

Шибряева Людмила Сергеевна, д.х.н., профессор, кафедра химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78); ведущий научный сотрудник, ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук (199334, Россия, Москва, ул. Косыгина, д. 4); ведущий научный сотрудник, ФГБНУ «Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ» (ФГБНУ ФНАЦ ВИМ) (109428, Россия, Москва, 1-й Институтский проезд, д. 5). E-mail: lyudmila.shibyayeva@yandex.ru. Scopus Author ID 7003539026, ResearcherID A-7634-2014, SPIN-код РИНЦ 3664-7997, <https://orcid.org/0000-0001-6805-4492>

Кульпина Мария Олеговна, инженер, ФГБНУ «Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ» (ФГБНУ ФНАЦ ВИМ) (109428, Россия, Москва, 1-й Институтский проезд, д. 5). E-mail: hebo-10-16.htpe@yandex.ru. SPIN-код РИНЦ 9792-0329

Неретина Анна Николаевна, к.б.н., научный сотрудник, ФГБУН «Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова Российской академии наук» (ИПЭЭ РАН) (119071, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 33). E-mail: neretina-anna@yandex.ru. Scopus Author ID 56955649500, ResearcherID A-4377-2017, SPIN-код РИНЦ 3486-0220, <https://orcid.org/0000-0002-6876-079X>

Славкина Виктория Эдуардовна, младший научный сотрудник, ФГБНУ «Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ» (ФГБНУ ФНАЦ ВИМ) (109428, Россия, Москва, 1-й Институтский проезд, д. 5). E-mail: slavkina@vimlab.ru. Scopus Author ID 57216149451, SPIN-код РИНЦ 9888-2844, <https://orcid.org/0000-0003-2906-8917>

About the Authors

Nikita D. Blinov, Junior Researcher, N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences (4, Kosygina ul., Moscow, 119334, Russia); Engineer, Federal Scientific Agroengineering Center VIM (FSAC VIM) (5, 1 Institutskii proezd, Moscow, 109428, Russia). E-mail: nik.blinov76@gmail.com. Scopus Author ID 58295953000, RSCI SPIN-code 5033-8004

Lyudmila S. Shibryaeva, Dr. Sci. (Chem.), Professor, F.F. Koshelev Department of Chemistry and Technology of Processing of Elastomers, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia); Leading Researcher, N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences (4, Kosygina ul., Moscow, 119334, Russia); Leading Researcher, Federal Scientific Agroengineering Center VIM (FSAC VIM) (5, 1 Institutskii proezd, Moscow, 109428, Russia). E-mail: lyudmila.shibryaeva@yandex.ru. Scopus Author ID 7003539026, ResearcherID A-7634-2014, RSCI SPIN-code 3664-7997, <https://orcid.org/0000-0001-6805-4492>

Maria O. Kulpina, Engineer, Federal Scientific Agroengineering Center VIM (FSAC VIM) (5, 1 Institutskii proezd, Moscow, 109428, Russia). E-mail: hebo-10-16.htpe@yandex.ru. RSCI SPIN-code 9792-0329

Anna N. Neretina, Cand. Sci. (Biol.), Researcher, A.N. Severtsov Institute of Ecology and Evolution, Russian Academy of Sciences (IEE RAS) (33, Leninskii pr., Moscow, 119071, Russia). E-mail: neretina-anna@yandex.ru. Scopus Author ID 56955649500, ResearcherID A-4377-2017, RSCI SPIN-code 3486-0220, <https://orcid.org/0000-0002-6876-079X>

Victoria E. Slavkina, Junior Researcher, Federal Scientific Agroengineering Center VIM (FSAC VIM) (5, 1 Institutskii proezd, Moscow, 109428, Russia). E-mail: slavkina@vimlab.ru. Scopus Author ID 57216149451, RSCI SPIN-code 9888-2844, <https://orcid.org/0000-0003-2906-8917>

УДК 544.032.3; 544.032.3; 544.034.2; 544.034.7; 544.431.22

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2026-21-1-109-119>

EDN PBLSBF



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Объемный и поверхностный термодинамические факторы оксидов $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3-\delta}$ (Me = Ta, W)

А.Р. Ахмадеев¹, В.А. Еремин¹, М.В. Ананьев^{1, 2}

¹ Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности (АО «Гиредмет»), Москва, 111524 Россия

² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, 125047 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: albertakhmadeev1@gmail.com

Аннотация

Цели. Работа посвящена анализу взаимосвязи изотопного k^* и химического k^δ коэффициентов обмена кислородом для оксидов $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3-\delta}$ (Me = Ta, W). Целью работы является анализ экспериментальных зависимостей химического и изотопного коэффициентов обмена кислорода, оценка поверхностного термодинамического фактора $w_0|_{x=\pm L}$ и сравнение его с объемным термодинамическим фактором $w_0|_{x=0}$, определенным из зависимости содержания кислорода в оксидах от температуры и парциального давления кислорода. В статье обсуждаются возможные причины несовпадения двух термодинамических факторов.

Методы. Изучение кинетики обмена кислородом газовой фазы с поверхностью оксидных материалов в неравновесных условиях проведено методом релаксации давления кислорода. Расчет поверхностного термодинамического фактора проведен на основе данных, полученных в равновесных и неравновесных условиях.

Результаты. Сравнение изотопного k^* и химического k^δ коэффициентов обмена кислорода позволило оценить поверхностный термодинамический фактор $w_0|_{x=\pm L}$ через уравнение $k^\delta = k^*w_0|_{x=\pm L}$.

Выводы. Было обнаружено, что поверхностный термодинамический фактор отличается от термодинамического фактора, относящегося к объему оксидного материала $w_0 = \frac{1}{2} \frac{\partial \ln(p_{\text{O}_2})}{\partial \ln(3-\delta)}$, который может быть рассчитан из зависимостей содержания кислорода в оксидах от температуры и парциального давления кислорода. Такое различие было объяснено различием в дефектной структуре поверхностных слоев оксидных материалов.

Ключевые слова

поверхностный обмен кислорода, диффузия кислорода, BSCF, релаксация давления кислорода, мембрана со смешанной ионно-электронной проводимостью, термодинамический фактор

Поступила: 08.10.2024

Доработана: 19.09.2025

Принята в печать: 19.01.2026

Для цитирования

Ахмадеев А.Р., Еремин В.А., Ананьев М.В. Объемный и поверхностный термодинамические факторы оксидов $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3-\delta}$ (Me = Ta, W). *Тонкие химические технологии*. 2026;21(1):109–119. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2026-21-1-109-119>

RESEARCH ARTICLE

Surface and bulk thermodynamic factors of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3-\delta}$ (Me = Ta, W) oxides

Albert R. Akhmadeev¹✉, Vadim A. Eremin¹, Maxim V. Ananyev^{1,2}

¹ Federal State Research and Design Institute of Rare Metal Industry (Giredmet), Moscow, 111524 Russia

² Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: albertakhmadeev1@gmail.com

Abstract

Objectives. In this work, we consider the relationship between the tracer (k^*) and chemical (k^δ) oxygen exchange coefficients for $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3-\delta}$ (Me = Ta, W) oxides. The aim is to analyze the experimental dependencies of the chemical (k^δ) and tracer (k^*) coefficients of oxygen exchange, evaluate the surface thermodynamic factor $w_0|_{x=\pm L}$, and compare its value with the bulk thermodynamic factor $w_0|_{x=0}$ determined from the dependence of oxygen content in oxides on the temperature and partial pressure of oxygen. Possible reasons for the discrepancy between these two thermodynamic factors are discussed.

Methods. The oxygen exchange kinetics between the gas phase and the surface of oxide materials under nonequilibrium conditions was studied using the method of oxygen pressure relaxation. The surface thermodynamic factor was calculated based on data obtained under both equilibrium and nonequilibrium conditions.

Results. Comparison of the tracer (k^*) and chemical (k^δ) oxygen exchange coefficients allowed the $w_0|_{x=\pm L}$ surface thermodynamic factor to be estimated by the $k^\delta = k^* w_0|_{x=\pm L}$ equation.

Conclusions. The surface thermodynamic factor was found to differ from the bulk thermodynamic factor of the oxide material,

$w_0 = \frac{1}{2} \frac{\partial \ln(p_{\text{O}_2})}{\partial \ln(3-\delta)}$, which can be calculated from the dependence of oxygen content in oxides on the temperature and partial pressure of oxygen. This difference can be explained by the difference in the defect structure of the surface layers of oxide materials.

Keywords

surface oxygen exchange, oxygen diffusion, BSCF, oxygen pressure relaxation, mixed ionic-electronic conduction membrane, thermodynamic factor

Submitted: 08.10.2024

Revised: 19.09.2025

Accepted: 19.01.2026

For citation

Akhmadeev A.R., Eremin V.A., Ananyev M.V. Surface and bulk thermodynamic factors of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3-\delta}$ (Me = Ta, W) oxides. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2026;21(1):109–119. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2026-21-1-109-119>

ВВЕДЕНИЕ

Оксиды со смешанной кислородно-электронной проводимостью (СКЭП-оксиды) нашли широкое применение в высокотемпературных электрохимических устройствах, таких как твердооксидные топливные элементы и электролизеры, мембраны для селективного разделения кислорода и каталитические мембранные реакторы [1–3]. Технология кислородных транспортных мембран (КТМ), как наиболее перспективное применение СКЭП-оксидов, рассматривается в качестве доступного и недорогого метода получения кислорода высокой чистоты (более 99%) [4, 5], а также как основа для парциального и селективного каталитического окисления углеводородов [6, 7]. Основная задача, стоящая перед

инженерами и материаловедами при разработке таких мембран, — предложить наиболее подходящий оксидный материал, удовлетворяющий требованиям механической прочности, химической стойкости и высокому потоку кислорода через мембрану.

На величину потока кислорода влияют как подвижность ионов кислорода внутри КТМ, так и скорость реакций восстановления/окисления кислорода на обеих сторонах мембраны [8–13]. При заданных температуре T и парциальном давлении кислорода p_{O_2} поток кислорода через мембрану может лимитироваться либо поверхностной реакцией, либо диффузией кислорода, что зависит от толщины мембраны. Для того чтобы разделить вклад каждого процесса в общий поток кислорода, Боумистер с соавторами [8] вывели выражение для расчета

характеристической толщины L_c , которая определя-

ется как $L_c = \frac{D_0}{k_s}$, где D_0 — коэффициент самодиф-

фузии кислорода, а k_s — коэффициент поверхностно-го обмена кислорода. Следует отметить, что указанная формула для L_c справедлива для оксидов с преимущественно электронной проводимостью. При заданных условиях эксперимента (T и p_{O_2}) общий поток кислорода через мембрану толщиной, превышающей значение L_c , определяется диффузией кислорода в объеме. В этом случае поток кислорода через мембрану пропорционален амбиполярной электропроводности σ_{amb} и в соответствии с подходом Вагнера [14–16] выражается следующей формулой:

$$J_{O_2} = -\frac{RT}{16F^2L} \int_{\ln(p'_{O_2})}^{\ln(p''_{O_2})} \sigma_{amb} d \ln(p_{O_2}), \quad (1)$$

$$\sigma_{amb} = \frac{\sigma_{ion}\sigma_{el}}{\sigma_{ion} + \sigma_{el}}, \quad (2)$$

где R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура, F — константа Фарадея, L — толщина мембраны, p_{O_2} — парциальное давление кислорода, σ_{ion} — кислород-ионная проводимость, σ_{el} — электронная проводимость, p'_{O_2} , p''_{O_2} — парциальные давления кислорода с одной и с обратной сторон мембраны соответственно.

Для оксидов с преимущественно электронной проводимостью диффузия ионов кислорода оказывается лимитирующим фактором производительности мембраны. Напротив, для мембран толщиной менее L_c поток кислорода в основном определяется реакциями кислородного обмена на поверхности. При достаточно малом градиенте химического потенциала кислорода на поверхности скорость реакции пропорциональна разнице между концентрацией кислорода на поверхности в данный момент времени и равновесной концентрацией кислорода, а константа скорости кислородного обмена является коэффициентом пропорциональности. Следовательно, оба кинетических параметра — коэффициент диффузии кислорода D_0 и коэффициент поверхностного обмена k_s — могут служить критериями для выбора оксидного материала для КТМ (рис. 1).

Как видно на рис. 1, среди оксидов различного состава кобальтито-феррит бария-стронция оксид $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF) обладает наибольшими значениями коэффициента поверхностного обмена кислорода и коэффициента диффузии кислорода. Действительно, оксиды BSCF привлекли к себе внимание благодаря исключительной скорости переноса ионов кислорода при высоких температурах. В BSCF наблюдается большое количество подвижных кислородных вакансий [18, 22, 25–32] в высокосимметричной решетке перовскита, что обеспечивает высокий поток кислорода в широком диапазоне температур.

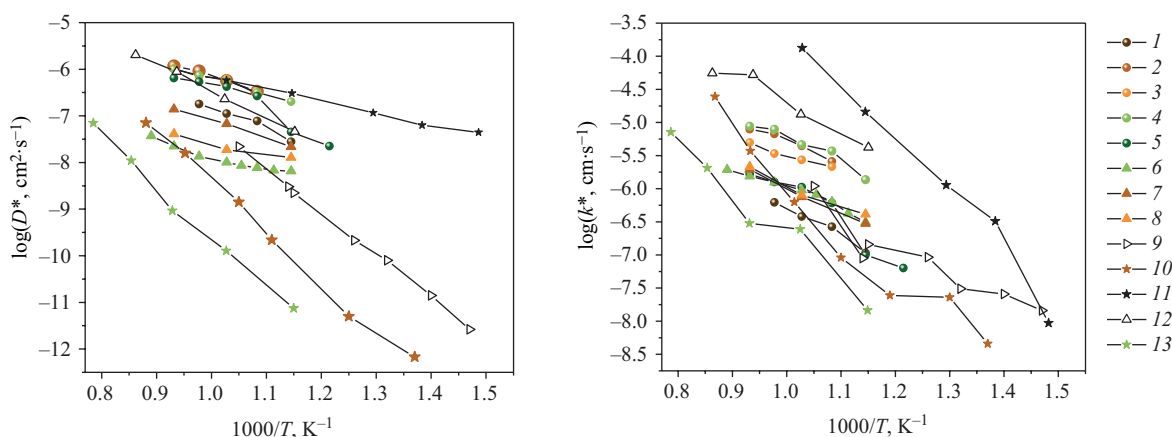


Рис. 1. Температурные зависимости изотопного коэффициента диффузии кислорода D^* (а) и изотопного коэффициента обмена кислорода k^* (б) СКЭП-оксидов. Линии показаны для удобства восприятия: (1) $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.725}Fe_{0.125}Ta_{0.15}O_{3-\delta}$ [17], (2) $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.78}Fe_{0.2}W_{0.02}O_{3-\delta}$ [17], (3) $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.775}Fe_{0.175}Nb_{0.05}O_{3-\delta}$ [17], (4) $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.775}Fe_{0.175}Nb_{0.05}O_{3-\delta}$ [17], (5) $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ [18], (6) $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ [19], (7) $PrBaCo_2O_{6-\delta}$ [19], (8) $SmBaCo_2O_{6-\delta}$ [19], (9) $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ [20], (10) $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ [21], (11) $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ [22], (12) $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ [23], (13) $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_{3-\delta}$ [24]

Fig. 1. Temperature dependencies of the (a) tracer oxygen diffusion coefficient D^* and (b) tracer oxygen exchange coefficient k^* of Mixed oxygen-electronic conduction oxides. Lines are shown for perception convenience: (1) $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.725}Fe_{0.125}Ta_{0.15}O_{3-\delta}$ [17], (2) $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.78}Fe_{0.2}W_{0.02}O_{3-\delta}$ [17], (3) $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.775}Fe_{0.175}Nb_{0.05}O_{3-\delta}$ [17], (4) $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.775}Fe_{0.175}Nb_{0.05}O_{3-\delta}$ [17], (5) $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ [18], (6) $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ [19], (7) $PrBaCo_2O_{6-\delta}$ [19], (8) $SmBaCo_2O_{6-\delta}$ [19], (9) $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ [20], (10) $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ [21], (11) $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ [22], (12) $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ [23], (13) $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_{3-\delta}$ [24]

В настоящее время коэффициент диффузии кислорода D_0 и коэффициент поверхностного обмена k_s можно оценить с помощью двух принципиально разных экспериментальных методик: изотопного обмена кислорода и релаксационных методов. Методы с изотопным обменом кислорода могут проводиться в условиях адсорбционно-десорбционного равновесия. В этом случае движущей силой процесса уравнивания состава газовой фазы является градиент концентрации изотопа ^{18}O между газовой фазой и твердым телом, а давление кислорода окружающей среды и, следовательно, содержание кислорода в оксидном материале остаются постоянными.

Основное условие адсорбционно-десорбционного равновесия, присущее изотопным методам, в релаксационных методах не выполняется. Это приводит к различию содержания кислорода в газовой фазе и внутри оксидного материала. В процессе уравнивания образца с окружающей средой содержание кислорода внутри оксидного материала, а также параметры, связанные с содержанием кислорода в образце (масса, электропроводность или давление кислорода вокруг оксида), изменяются до значения, соответствующего равновесному состоянию. Химический коэффициент диффузии кислорода D_0^δ и химический коэффициент кислородного обмена k^δ , полученные релаксационными методами, связаны с изотопным коэффициентом диффузии кислорода D_0^* и изотопным коэффициентом кислородного обмена k^* , полученными методами изотопного обмена кислорода, через термодинамический фактор w_0 [33] при условии, что оксид является преимущественно электронным проводником и корреляционный эффект пренебрежимо мал:

$$k^\delta = k^* w_0 \Big|_{x=\pm L}, \quad (3)$$

$$D_0^\delta = D_0^* w_0 \Big|_{x=0}, \quad (4)$$

где

$$w_0 = \frac{1}{2} \frac{\partial \ln(p_{O_2})}{\partial \ln(3-\delta)}. \quad (5)$$

Термодинамический фактор отражает кислородную емкость оксидной системы и связан с концентрацией кислородных вакансий, следовательно, он характеризует степень отклика оксидной системы на изменение парциального давления кислорода. Из общих соображений объемный термодинамический фактор $w_0 \Big|_{x=0}$ и поверхностный термодинамический фактор $w_0 \Big|_{x=\pm L}$ должны иметь отличные значения. Связано это может быть с различием дефектной структуры в объеме и на поверхности, что

наблюдается для целого ряда различных оксидных материалов [17, 19, 23, 34–36]. Если объемный термодинамический фактор $w_0 \Big|_{x=0}$ можно оценить непосредственно из зависимости содержания кислорода в оксиде от парциального давления кислорода, то поверхностный термодинамический фактор $w_0 \Big|_{x=\pm L}$ трудно определить таким же образом. Вместо этого его можно рассчитать непосредственно по уравнению (3), если известны обе кинетические константы.

Целью работы является анализ экспериментальных зависимостей химического k^δ и изотопного k^* коэффициентов обмена кислорода, оценка поверхностного термодинамического фактора $w_0 \Big|_{x=\pm L}$ и сравнение его с объемным термодинамическим фактором $w_0 \Big|_{x=0}$, определенным из зависимостей содержания кислорода в оксидах от температуры и парциального давления кислорода. В статье обсуждаются возможные причины несовпадения двух термодинамических факторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Аттестация образцов

Объектами исследования данной работы являлись оксиды $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF), $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.725}Fe_{0.125}Ta_{0.15}O_{3-\delta}$ (BSCFTa15) и $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.78}Fe_{0.2}W_{0.02}O_{3-\delta}$ (BSCFW2). Все оксиды были синтезированы твердофазным методом, описанным в работе [37]. В качестве исходных реагентов были использованы $BaCO_3$, $SrCO_3$, Co_3O_4 , Fe_2O_3 , W и Ta с чистотой не менее 99.9% (РусХим, Россия). После этого синтезированные образцы были спрессованы в цилиндрические таблетки, которые затем отжигали на воздухе при $1300^\circ C$ в течение 7 ч.

Все изученные оксиды были подробно охарактеризованы в работе [17]. Кристаллическая структура синтезированных оксидов была изучена с использованием дифрактометра Rigaku D/MAX-2200VL/PC (Rigaku, Япония). По данным рентгеноструктурного анализа изученные образцы однофазны и имеют кубическую структуру (пр. гр. $Pm\bar{3}m$). Морфология поверхности и элементный состав исследованы методом сканирующей электронной микроскопии с использованием микроскопа MIRA 3 LMU (TESCAN, Чехия). При анализе изображений обратно рассеянных электронов было установлено, что все оксиды в объеме однородны и не имеют дополнительных фаз, отличающихся по химическому составу.

Релаксация давления кислорода

Кинетика кислородного обмена изучалась методом релаксации давления кислорода. Суть метода заключается в скачкообразном изменении давления

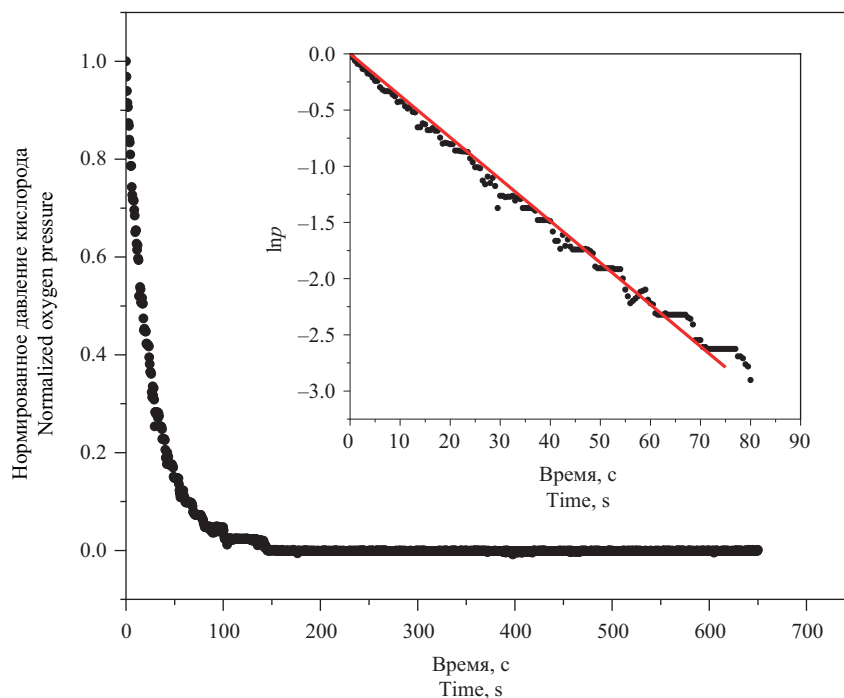


Рис. 2. Зависимость нормированного давления кислорода p от времени во время уравнивания с 1.33 до 3.06 мбар при температуре 750°C . На вставке показана та же зависимость в полулогарифмических координатах [38]

Fig. 2. Time dependence of normalized oxygen pressure p during equilibration from 1.33 to 3.06 mbar at 750°C . The inset shows the same dependence in semilogarithmic coordinates [38]

кислорода над оксидным образцом в замкнутом пространстве известного объема с последующей записью релаксационной кривой для давления кислорода. На рис. 2 показана типичная кривая релаксации давления кислорода, соответствующая шагу от 1.33 до 3.06 мбар при температуре 750°C . Детальное описание экспериментальной установки, а также условий проведения эксперимента приведено в работе [38].

Аналогичные релаксационные кривые были получены при остальных скачках давления кислорода в диапазоне температур $600\text{--}800^{\circ}\text{C}$ и давлений кислорода 1–35 мбар. Процесс уравнивания был проведен как в сторону окисления, так и сторону восстановления при температуре 700°C и конечном давлении 7 мбар. На полученных окислительных и восстановительных релаксационных кривых не было обнаружено статистически значимых различий.

В соответствующих координатах зависимость натурального логарифма нормированного давления кислорода от времени линейна (вставка рис. 2), и любое отклонение от линейности связано с медленной диффузией кислорода в объеме оксида. Используя данные, полученные из эксперимента по изотопному обмену кислорода в предыдущих работах [17, 18], можно рассчитать характеристические толщины оксидов BSCF, BSCFTa15 и BSCFW2, которые составляют 0.4, 0.3 и 0.16 см соответственно (при 700°C

and $p_{\text{O}_2} = 6.5$ мбар). Поскольку толщины образцов оксидов в настоящем исследовании не превышают соответствующие характеристические толщины (менее 0.08 см), можно предположить, что обмен кислорода во время уравнивания определяется, преимущественно, реакцией обмена кислорода на поверхности. Это предположение подтверждается линейностью временной зависимости нормированного давления кислорода в полулогарифмических координатах (рис. 2). Из полученных линейных временных зависимостей можно рассчитать химический коэффициент обмена кислорода k^{δ} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассчитанные значения химических коэффициентов обмена кислорода k^{δ} , а также их температурные и барические зависимости приведены в работе [38] (рис. 3). Было показано, что абсолютные величины химических коэффициентов обмена кислорода k^{δ} , а также показатели степени n для барических зависимостей $k^{\delta} \sim p_{\text{O}_2}^n$ для оксидов BSCF и BSCFTa15 ($n \approx 0.5$) отличаются от таковых для BSCFW2 ($n \approx 0.25$).

Наблюдаемые отличия в значениях показателей степени n барических зависимостей $k^{\delta} \sim p_{\text{O}_2}^n$ для оксидов BSCF, BSCFTa15 ($n \approx 0.5$) и BSCFW2 ($n \approx 0.25$)

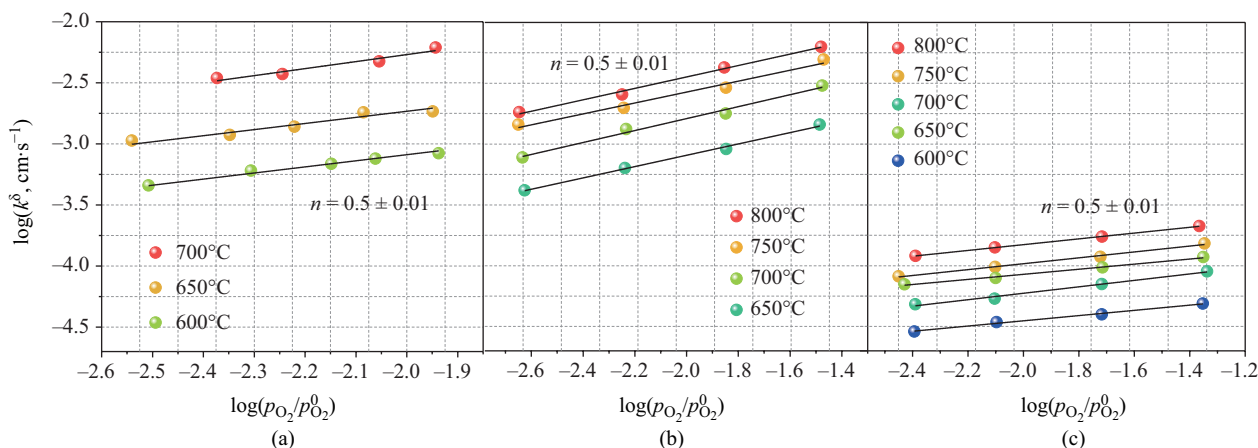


Рис. 3. Зависимость химического коэффициента поверхностного обмена кислорода k^δ от давления кислорода: (a) BSCF, (b) BSCFTa15 и (c) BSCFW2 [38]

Fig. 3. Dependencies of chemical oxygen surface exchange coefficient k^δ on oxygen pressure: (a) BSCF, (b) BSCFTa15, and (c) BSCFW2 [38]

были объяснены в рамках теории Фляйга с соавторами [39]. Во время релаксации давления в самом начале кислородного обмена меняется степень покрытия поверхности доминирующим типом ионизированных форм кислорода, поэтому предполагается, что скорость кислородного обмена во время выравнивания давления кислорода прямо пропорциональна степени покрытия поверхности ионизированными формами кислорода. В этом случае p_{O_2} -зависимость скорости обмена кислородом при выравнивании давления кислорода r^δ будет прямо пропорциональна p_{O_2} -зависимости $[\theta_j] = f(p_{\text{O}_2})$ — степени покрытия поверхности ионизированными формами кислорода O_{ad}^- , $\text{O}_{2,\text{ad}}^-$ или $\text{O}_{2,\text{ad}}^{2-}$; j — тип частиц, которыми покрыта поверхность. Тогда:

$$r^\delta \propto [\theta_j]. \quad (6)$$

Скорость обмена кислородом r^δ связана с k^δ через формулу

$$k^\delta = r^\delta \frac{M_r}{n_{\text{O}}^{\text{ox}} N_A \rho}, \quad (7)$$

где M_r — молярная масса оксида, n_{O}^{ox} — содержание кислорода в оксиде, включая форму кислорода на поверхности, N_A — постоянная Авогадро, ρ — кристаллографическая плотность, $[\theta_j]$ — степень покрытия поверхности ионизированными формами кислорода.

Показатель степени зависимости k^δ от давления кислорода, таким образом, коррелирует с показателем степени зависимости $[\theta_j]$ от давления кислорода. Так, было показано, что при показателе степени равному $1/2$ для оксидов BSCF и BSCFTa15 доминирующими частицами являются пероксидные ионы,

а при наклоне $1/4$ для BSCFW2 доминирующей частью является ионизированный адатом. По-видимому, это связано с дефектной структурой поверхности этих оксидов, которая определяет различие в скорости стадий, наблюдаемых в равновесном эксперименте по изотопному кислородному обмену для оксидов BSCF и BSCFTa15. Стадии диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода для этих оксидов являются конкурирующими, в то время как для оксида BSCFW2 лимитирующей стадией является диссоциативная адсорбция [17], а доминирующими частицами на поверхности являются диссоциированные адатомы.

Для анализа различия абсолютных значений химических коэффициентов обмена кислорода k^δ перейдем к сравнению изотопного k^* и химического k^δ коэффициентов обмена для оксидов BSCF, BSCFTa15 и BSCFW2 (рис. 4).

На рис. 4 видно, что все оксиды делятся на две группы: для оксидов BSCF и BSCFTa15 разница между k^δ и k^* составляет более 3 порядков, а для BSCFW2 эта разница значительно меньше. Как было отмечено в работе [17], кинетика кислородного обмена для оксидов BSCF и BSCFTa15, изученная равновесными и неравновесными методами, отличается от кинетики кислородного обмена с BSCFW2, а именно скоростью стадий и степенью покрытия поверхности ионизированными формами, участвующими в стадии, определяющей скорость обмена кислородом. Кроме того, в работе [38] было показано, что атомарность кислородной частицы, участвующей в стадии, определяющей скорость обмена кислородом, для оксида BSCFW2 отличается от BSCF и BSCFTa15.

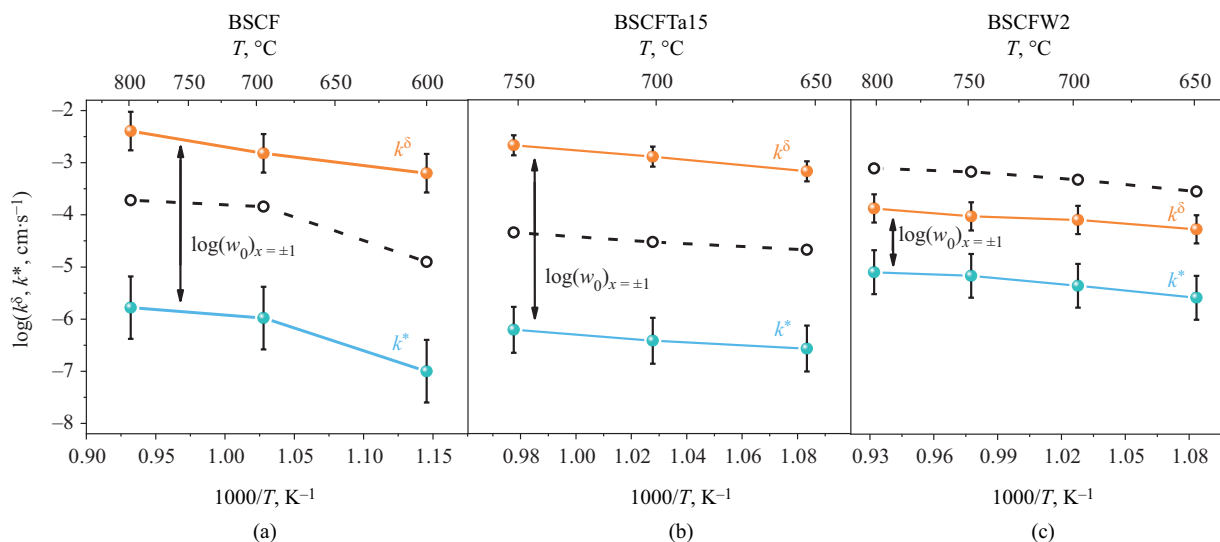


Рис. 4. Сравнение изотопного и химического коэффициентов кислородного обмена: (a) BSCF, (b) BSCFTa15 и (c) BSCFW2 при давлении кислорода 6.7 мбар. Полые символы с пунктирными линиями обозначают коэффициенты химического обмена кислорода k^{δ} , рассчитанные по объемному термодинамическому коэффициенту $w_0|_{x=0}$ в предположении $w_0|_{x=0} = w_0|_{x=\pm L}$ [38]
Fig. 4. Comparison of the tracer and chemical oxygen exchange coefficients for (a) BSCF, (b) BSCFTa15, and (c) BSCFW2 at an oxygen pressure of 6.7 mbar. The open circles connected by dashed lines represent the chemical oxygen exchange coefficients k^{δ} calculated from the bulk thermodynamic coefficient $w_0|_{x=0}$ under the assumption $w_0|_{x=0} = w_0|_{x=\pm L}$ [38]

Поверхностный термодинамический фактор $w_0|_{x=\pm L}$, рассчитанный по уравнению (3), и объемный термодинамический фактор $w_0 = \frac{1}{2} \frac{\partial \ln(p_{O_2})}{\partial \ln(3-\delta)}$, рассчитанный по уравнению (5) из линейной области зависимости содержания кислорода в оксиде от

температуры и парциального давления кислорода, для сравнения представлены в таблице.

Из данных, приведенных в таблице, следует, что объемные термодинамические факторы для всех оксидов имеют близкие значения порядка сотни и не превышают $1.4 \cdot 10^2$, что может указывать на схожесть механизма образования точечных

Таблица. Рассчитанные значения объемного $w_0|_{x=0}$ и поверхностного $w_0|_{x=\pm L}$ термодинамических факторов

Table. Calculated values of the bulk ($w_0|_{x=0}$) and surface ($w_0|_{x=\pm L}$) thermodynamic factors

Оксид Oxide	T, °C	Термодинамический фактор Thermodynamic factor	
		Поверхностный Surface $w_0 _{x=\pm L}$	Объемный Bulk $w_0 _{x=0}$
BSCF	600	$(6.3 \pm 0.9) \cdot 10^3$	$(1.3 \pm 0.1) \cdot 10^2$ [26]
	700	$(1.5 \pm 0.4) \cdot 10^3$	$(1.4 \pm 0.1) \cdot 10^2$ [26]
	800	$(2.4 \pm 0.6) \cdot 10^3$	$(1.2 \pm 0.1) \cdot 10^2$ [26]
BSCFTa15	650	$(2.5 \pm 0.7) \cdot 10^3$	$(0.8 \pm 0.1) \cdot 10^2$
	700	$(3.4 \pm 0.8) \cdot 10^3$	$(0.8 \pm 0.1) \cdot 10^2$
	750	$(3.5 \pm 0.8) \cdot 10^3$	$(0.7 \pm 0.1) \cdot 10^2$
BSCFW2	650	$(2.0 \pm 0.5) \cdot 10^1$	$(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^2$
	700	$(1.8 \pm 0.5) \cdot 10^1$	$(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^2$
	750	$(1.3 \pm 0.5) \cdot 10^1$	$(1.0 \pm 0.1) \cdot 10^2$
	800	$(1.6 \pm 0.5) \cdot 10^1$	$(0.9 \pm 0.1) \cdot 10^2$

дефектов. Увеличение температуры и концентрации легирующего элемента приводит к уменьшению объемного термодинамического фактора $w_0|_{x=0}$ в ряду BSCF – BSCFW2 – BSCFTa15. Эта тенденция согласуется с наблюдаемой зависимостью свободной энергии Гиббса образования кислородных вакансий в этих оксидах от содержания кислорода: свободная энергия Гиббса образования кислорода возрастает в ряду BSCF – BSCFW2 – BSCFTa15 при одинаковой концентрации кислородных вакансий [17]. Другими словами, чем выше концентрация легирующего элемента, тем большая энергия требуется для образования кислородных вакансий. Это подтверждается тем фактом, что содержание кислорода увеличивается в том же ряду оксидов [17]. Таким образом, объемный термодинамический фактор напрямую определяется дефицитом кислорода внутри оксида.

Иная картина наблюдается для поверхностного термодинамического фактора $w_0|_{x=\pm L}$. Высокие значения $(1.5\text{--}6.3) \cdot 10^3$ характерны для оксидов BSCF и BSCFTa15, тогда как для BSCFW2 эти значения не превышают 20. Это несоответствие вряд ли можно связать с природой и концентрацией высокочarged допанта. По-видимому, данные отличия следует интерпретировать через существенное различие дефектной структуры поверхности в ряду изоморфных оксидов. Это подтверждается результатами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии поверхности этих оксидов, описанными в работе Ахмадеева с соавторами [17]: состав поверхностного слоя на глубине 5–10 нм для оксидов BSCF и BSCFTa15 состоит из Ba и Co-содержащей фазы с неопределенной стехиометрией и исключительно BaCO_3 на глубине 1–5 нм, тогда как поверхность BSCFW2 полностью покрыта BaCO_3 .

Таким образом, наблюдаемое различие значений поверхностных термодинамических факторов для оксидов BSCF, BSCFTa15 и BSCFW2 явно коррелирует с различием наклона p_{O_2} -зависимости k^δ , которое отражает различие механизма поверхностного кислородного обмена. А именно, для оксидов BSCF и BSCFTa15, для которых стадия диссоциативной адсорбции кислорода и стадия инкорпорирования кислорода конкурируют, а p_{O_2} -зависимость степени покрытия поверхности пероксид-ионами $\text{O}_{2,\text{ad}}^-$ пропорциональна скорости кислородного обмена в неравновесных условиях, высокие значения поверхностного термодинамического фактора превосходят объемный термодинамический фактор на 1.5–2.0 порядка величины. С другой стороны, для оксида BSCFW2, для которого диссоциативная адсорбция кислорода является лимитирующей

стадией, а p_{O_2} -зависимость степени покрытия поверхности однозарядными адатомами O_{ad}^- пропорциональна скорости обмена кислорода на поверхности, значения поверхностного термодинамического фактора в 0.5–1.0 раз меньше объемного термодинамического фактора и значительно меньше, чем поверхностный фактор для группы BSCF и BSCFTa15. Несмотря на это, довольно проблематично сделать вывод о том, насколько общими являются наблюдаемые корреляции для оксидов со смешанной проводимостью. Литературные данные о k^δ и k^* для различных составов оксидов едва ли могут быть сопоставлены, поскольку получены в сильно различающихся условиях для разных оксидов с разной «предысторией» (например, метод синтеза, условия эксперимента и т.д.). Необходимы дальнейшие исследования для выявления общих закономерностей, касающихся механизма кислородного обмена в равновесных и неравновесных условиях.

Связь термодинамического фактора с кинетическими параметрами была отмечена в работах [33, 40–42]. Следует подчеркнуть, что термодинамический фактор отражает активность оксидной системы при изменении давления кислорода и, таким образом, напрямую связан с концентрацией кислородных вакансий в объемном или поверхностном слоях оксидного материала. В целом, совершенно очевидно, что структура дефектов, определяющая механизм кислородного обмена (в том числе, концентрация точечных дефектов), в поверхностных слоях и в объеме материала существенно различаются. Это подтверждено в многочисленных работах [17–19, 34–36, 43]. Учитывая такое «неравенство» структуры и состава объема и поверхности, становится очевидным, что общепринятая [1, 20, 26, 30, 44–50] связь между изотопным коэффициентом обмена кислорода k^* и химическим коэффициентом обмена кислорода k^δ через объемный термодинамический фактор $w_0|_{x=0}$ является неточной. Более корректным будет ввести поверхностный термодинамический фактор $w_0|_{x=\pm L}$, который описывается уравнением (3).

Подводя итог, можно сделать вывод, что для выбора оксидного материала для высокотемпературных электрохимических устройств, работающих в условиях градиента электрохимического потенциала кислорода, рекомендуется использовать оксиды с наибольшими значениями поверхностных термодинамических факторов, представленных разницей между коэффициентами поверхностного обмена изотопа кислорода и химического коэффициента обмена, измеренными при одних и тех же условиях эксперимента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поверхностный термодинамический фактор $w_0|_{x=\pm L}$ был рассчитан из отношения химического k^δ к изотопному k^* коэффициентов обмена для оксидов BSCF, BSCFTa15 и BSCFW2. Для оксидов BSCF и BSCFTa15 значения поверхностного фактора превышают объемные на 1.5–2.0 порядка, в то время как для оксида BSCFW2 поверхностный термодинамический фактор в 0.5–1.0 раз меньше объемного термодинамического фактора. Такое различие было объяснено различием в дефектной структуре поверхности оксидов.

Для выявления более активного материала в условиях градиента электрохимического потенциала мы предложили критерий, представленный отношением между химическим и изотопным коэффициентами обмена кислорода.

Благодарности

В работе использовались возможности центров коллективного доступа «Состав соединений» и Уникальной научной установки «Изотопный обмен» Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук. Работа частично выполнена в рамках программы развития Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева «Приоритет-2030». Авторы также благодарны проекту ЕОТП-ВЭ-665.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Geffroy P.M., Fouletier J., Richet N., Chartier T. Rational selection of MIEC materials in energy production processes. *Chem. Eng. Sci.* 2013;87:408–433. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.10.027>
2. Sunarso J., Baumann S., Serra J.M., Meulenberg W.A., Liu S., Lin Y.S., Diniz da Costa J.C. Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation. *J. Membrane Sci.* 2008;320(1-2):13–41. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.03.074>
3. Sahini M.G., Mwankemwa B.S., Kanas N. $Ba_xSr_{1-x}Co_yFe_{1-y}O_{3-\delta}$ (BSCF) mixed ionic-electronic conducting (MIEC) materials for oxygen separation membrane and SOFC applications: Insights into processing, stability, and functional properties. *Ceramics Int.* 2022;48(3):2948–2964. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.189>
4. Bouwmeester H.J.M., Burggraaf A.J. Chapter 10. Dense ceramic membranes for oxygen separation. In: *Membrane Science and Technology*. V. 4. Elsevier; 1996. P. 435–528. [https://doi.org/10.1016/S0927-5193\(96\)80013-1](https://doi.org/10.1016/S0927-5193(96)80013-1)
5. Markov A.A., Merkulov O.V., Suntsov A.Yu. Development of Membrane Reactor Coupling Hydrogen and Syngas Production. *Membranes*. 2023;13(7):626. <https://doi.org/10.3390/membranes13070626>
6. Sunarso J., Hashim S.S., Zhu N., Zhou W. Perovskite oxides applications in high temperature oxygen separation, solid oxide fuel cell and membrane reactor: A review. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2017;61:57–77. <https://doi.org/10.1016/j.peecs.2017.03.003>
7. Suntsov A.Yu., Marshenya S.N., Markov A.A., Kozhevnikov V.L. Performance of the layered cobaltites in membrane mediated oxygen separation from air and methane partial oxidation. *Mater. Lett.* 2021;295:129818. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129818>
8. Bouwmeester H.J.M., Kruidhof H., Burggraaf A.J. Importance of the surface exchange kinetics as rate limiting step in oxygen permeation through mixed-conducting oxides. *Solid State Ionics*. 1994;72(Part 2):185–194. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)90145-7](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90145-7)
9. Lin Y.-S., Wang W., Han J. Oxygen permeation through thin mixed-conducting solid oxide membranes. *AIChE J.* 1994;40:786–798. <https://doi.org/10.1002/aic.690400506>
10. Bouwmeester H.J.M., Kruidhof H., Burggraaf A.J., Gellings P.J. Oxygen semipermeability of erbia-stabilized bismuth oxide. *Solid State Ionics*. 1992;53-56(Part 1): 460–468. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90416-M](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90416-M)

Acknowledgments

This work utilized the capabilities of the “Composition of Compounds” Shared Access Centers and the Unique “Isotope Exchange” Research Facility at the Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch, Russian Academy of Sciences. This work was partially supported by the “Priority-2030” Development Program of the D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia. We also acknowledge the support of the EOTP-VE-665 project.

Вклад авторов

А.Р. Ахмадеев — написание текста статьи, проведение экспериментов.

В.А. Еремин — проведение экспериментов.

М.В. Ананьев — концептуализация, редактирование текста статьи.

Authors' contributions

A.R. Akhmadeev — writing the text of the article, conducting experiments.

V.A. Eremin — conducting experiments.

M.V. Ananyev — conceptualization, editing the text of the article.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных конкурирующих финансовых интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в данной статье.

Conflicts of interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

11. Dou S., Masson C.R., Pacey P.D. Mechanism of Oxygen Permeation Through Lime-Stabilized Zirconia. *J. Electrochem. Soc.* 1985;132(8):1843–1849. <https://doi.org/10.1149/1.2114228>
12. Vanhassel B., Kawada T., Sakai N., Yokokawa H., Dokiya M., Bouwmeester H. Oxygen permeation modelling of perovskites. *Solid State Ionics*. 1993;66(3-4):295–305. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(93\)90419-4](https://doi.org/10.1016/0167-2738(93)90419-4)
13. Cao G.Z. Electrical conductivity and oxygen semipermeability of terbia and yttria stabilized zirconia. *J. Appl. Electrochem.* 1994;24:1222–1227. <https://doi.org/10.1007/BF00249885>
14. Wagner C. Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs. *Z. Physikal. Chem.* 1933;21B(1):25–41. <https://doi.org/10.1515/zhph-1933-2105>
15. Wagner C. Beitrag zur Theorie des Anlaufvorganges. II. *Z. Physikal. Chem.* 1936;32B(1):447–462. <https://doi.org/10.1515/zhph-1936-3239>
16. Wagner C. Equations for transport in solid oxides and sulfides of transition metals. *Progress in Solid State Chemistry*. 1975;10(Part 1): 3–16. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(75\)90002-3](https://doi.org/10.1016/0079-6786(75)90002-3)
17. Akhmadeev A.R., Eremin V.A., Ananyev M.V., Voloshin B.V., Popov M.P., Ivanov I.L., Fetisov A.V. Oxygen stoichiometry and isotope exchange of oxides $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ doped with Ta, Nb, Mo or W. *Appl. Surface Sci.* 2023;629:157312. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.157312>
18. Eremin V.A., Ananyev M.V., Bouwmeester H.J.M., Kurumchin E.K., Yoo C.Y. Oxygen surface exchange kinetics of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020;22(18):10158–10169. <https://doi.org/10.1039/c9cp06650k>
19. Ananyev M.V., Eremin V.A., Tsvetkov D.S., Porotnikova N.M., Farlenkov A.S., Zuev A.Y., Fetisov A.V., Kurumchin E.K. Oxygen isotope exchange and diffusion in $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (Ln = Pr, Sm, Gd) with double perovskite structure. *Solid State Ionics*. 2017;304: 96–106. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.03.022>
20. Berenov A.V., Atkinson A., Kilner J.A., Bucher E., Sitte W. Oxygen tracer diffusion and surface exchange kinetics in $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics*. 2010;181(17-18): 819–826. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.04.031>
21. Benson S.J., Chater R., Kilner J.A. Oxygen diffusion and surface exchange in the mixed conducting perovskite $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. In: Ramanarayanan T.A. (Ed.). *Ionic and Mixed Conducting Ceramics: Proceedings of the Third International Symposium*. Electrochemical Society; 1998. V. 97–24. P. 596–609. https://books.google.ru/books?id=30NC4dcoghAC&hl=ru&source=gbs_navlinks_s
22. Wang L., Merkle R., Maier J., Acartürk T., Starke U. Oxygen tracer diffusion in dense $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ films. *Appl. Phys. Lett.* 2009;94:071908. <https://doi.org/10.1063/1.3085969>
23. Fullarton I.C., Jacobs J.-P., Van Benthem H.E., Kilner J.A., Brongersma H.H., Scanlon P.J., Steele B.C.H. Study of oxygen ion transport in acceptor doped samarium cobalt oxide. *Ionics*. 1995;1:51–58. <https://doi.org/10.1007/BF02426008>
24. De Souza R.A., Kilner J.A. Oxygen transport in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ perovskites: Part I. Oxygen tracer diffusion. *Solid State Ionics*. 1998;106(3-4):175–187. [https://doi.org/10.1016/s0167-2738\(97\)00499-2](https://doi.org/10.1016/s0167-2738(97)00499-2)
25. Kriegel R., Kircheisen R., Töpfer J. Oxygen stoichiometry and expansion behavior of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics*. 2010;181(1-2):64–70. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2009.11.012>
26. Bucher E., Egger A., Ried P., Sitte W., Holtappels P. Oxygen nonstoichiometry and exchange kinetics of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics*. 2008;179(21-26): 1032–1035. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.01.089>
27. McIntosh S., Vente J.F., Haije W.G., Blank D.H.A., Bouwmeester H.J.M. Structure and oxygen stoichiometry of $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics*. 2006;177(19-25):1737–1742. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.03.041>
28. Jun A., Yoo S., Gwon O.H., Shin J., Kim G. Thermodynamic and electrical properties of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Electrochimica Acta*. 2013;89:372–376. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.11.002>
29. Mueller D.N., De Souza R.A., Yoo H.I., Martin M. Phase stability and oxygen nonstoichiometry of highly oxygen-deficient perovskite-type oxides: A case study of $(\text{Ba,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-\delta}$. *Chem. Mater.* 2012;24(2):269–274. <https://doi.org/10.1021/cm2033004>
30. Wang L., Merkle R., Matrikov Y.A., Kotomin E.A., Maier J. Oxygen exchange kinetics on solid oxide fuel cell cathode materials-general trends and their mechanistic interpretation. *J. Mater. Res.* 2012;27(15):2000–2008. <https://doi.org/10.1557/jmr.2012.186>
31. Bouwmeester H.J.M., Song C., Zhu J., Yi J., Van Sint Annaland M., Boukamp B.A. A novel pulse isotopic exchange technique for rapid determination of the oxygen surface exchange rate of oxide ion conductors. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009;11(42): 9640–9643. <https://doi.org/10.1039/b912712g>
32. Berenov A., Atkinson A., Kilner J., Ananyev M., Eremin V., Porotnikova N., Farlenkov A., Kurumchin E., Bouwmeester H.J.M., Bucher E., Sitte W. Oxygen tracer diffusion and surface exchange kinetics in $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics*. 2014;268(Part A): 102–109. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.09.031>
33. Maier J. On the correlation of macroscopic and microscopic rate constants in solid state chemistry. *Solid State Ionics*. 1998; 112(3-4):197–228. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00152-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00152-0)
34. Ananyev M.V., Porotnikova N.M., Kurumchin E.K. Influence of strontium content on the oxygen surface exchange kinetics and oxygen diffusion in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ oxides. *Solid State Ionics*. 2019;341:115052. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.115052>
35. Ananyev M.V., Tropin E.S., Eremin V.A., Farlenkov A.S., Smirnov A.S., Kolchugin A.A., Porotnikova N.M., Khodimchuk A.V., Berenov A.V., Kurumchin E.Kh. Oxygen isotope exchange in $\text{La}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016;18(13):9102–9111. <https://doi.org/10.1039/C5CP05984D>
36. Porotnikova N.M., Eremin V.A., Farlenkov A.S., Kurumchin E.K., Sherstobitova E.A., Kochubey D.I., Ananyev M.V. Effect of AO Segregation on Catalytical Activity of $\text{La}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ (A = Ca, Sr, Ba) Regarding Oxygen Reduction Reaction. *Catal. Lett.* 2018;148: 2839–2847. <https://doi.org/10.1007/s10562-018-2456-7>
37. Popov M.P., Starkov I.A., Bychkov S.F., Nemudry A.P. Improvement of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ functional properties by partial substitution of cobalt with tungsten. *J. Membrane Sci.* 2014;469:88–94. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.06.022>
38. Akhmadeev A.R., Eremin V.A., Ananyev M.V. Kinetics of oxygen exchange with oxides $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3-\delta}$ (Me = Ta, W) in non-equilibrium conditions. *J. Solid State Electrochem.* 2024;29:4973–4983. <https://doi.org/10.1007/s10008-024-06034-x>
39. Fleig J., Merkle R., Maier J. The $p(\text{O}_2)$ dependence of oxygen surface coverage and exchange current density of mixed conducting oxide electrodes: model considerations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007;9(21):2713–2723. <https://doi.org/10.1039/b618765j>

40. Maier J. Interaction of oxygen with oxides: How to interpret measured effective rate constants? *Solid State Ionics*. 2000; 135(1-4):575–588. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00438-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00438-0)
41. Adler S., Chen X., Wilson J. Mechanisms and rate laws for oxygen exchange on mixed-conducting oxide surfaces. *J. Catalysis*. 2007;245(1):91–109. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.09.019>
42. Adler S.B. Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes. *Chem. Rev.* 2004;104(10):4791–4843. <https://doi.org/10.1021/cr020724o>
43. Porotnikova N., Farlenkov A., Naumov S., Vlasov M., Khodimchuk A., Fetisov A., Ananyev M. Effect of grain boundaries in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.16}\text{CoO}_{3-\delta}$ on oxygen diffusivity and surface exchange kinetics. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021;23(19):11272–11286. <https://doi.org/10.1039/d1cp01099a>
44. Ten Elshof J.E., Lankhorst M.H.R., Bouwmeester H.J.M. Oxygen Exchange and Diffusion Coefficients of Strontium-Doped Lanthanum Ferrites by Electrical Conductivity Relaxation. *J. Electrochem. Soc.* 1997;144(3):1060–1067. <https://doi.org/10.1149/1.1837531>
45. Lane J.A., Benson S.J., Waller D., Kilner J.A. Oxygen transport in $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics*. 1999;121(1-4): 201–208. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00014-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00014-4)
46. Geffroy P.M., Blond E., Richet N., Chartier T. Understanding and identifying the oxygen transport mechanisms through a mixed-conductor membrane. *Chem. Eng. Sci.* 2017;162: 245–261. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.01.006>
47. Egger A., Bucher E., Yang M., Sitte W. Comparison of oxygen exchange kinetics of the IT-SOFC cathode materials $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics*. 2012;225:55–60. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.02.050>
48. Ten Elshof J.E., Lankhorst M.H.R., Bouwmeester H.J.M. Chemical diffusion and oxygen exchange of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics*. 1997;99(1-2):15–22. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00263-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00263-4)
49. Katsuki M. High temperature properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ oxygen nonstoichiometry and chemical diffusion constant. *Solid State Ionics*. 2003;156(3-4): 453–461. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00733-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00733-6)
50. Gao Z., Moggi L.V., Miller E.C., Railsback J.G., Barnett S.A. A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells. *Energy Environ. Sci.* 2016;9(5):1602–1644. <https://doi.org/10.1039/C5EE03858H>

Об авторах

Ахмадеев Альберт Рустемович, аспирант, ФГБНУ Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН) (142432, Россия, Московская обл., г. Черноголовка, Северный пр., д. 1); старший научный сотрудник лаборатории Электрохимических устройств для водородной энергетики, АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» имени Н.П. Сажина (111524, Россия, Москва, Электродная ул., д. 2, стр. 1). E-mail: albertakhmadeev1@gmail.com. Scopus Author ID 58243031000, ResearcherID HPF-3683-2023, SPIN-код РИНЦ 2550-5154, <https://orcid.org/0000-0003-3863-0043>

Еремин Вадим Анатольевич, к.х.н., начальник лаборатории Электрохимических устройств для водородной энергетики, АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» имени Н.П. Сажина (111524, Россия, Москва, Электродная ул., д. 2, стр. 1). E-mail: v-eremin@list.ru. Scopus Author ID 7103377859, ResearcherID L-6709-2017, SPIN-код РИНЦ 4346-9175, <https://orcid.org/0000-0002-1897-4618>

Ананьев Максим Васильевич, д.х.н., начальник Управления технологий и Материалов Четвертого Энергетического Перехода, АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» имени Н.П. Сажина (111524, Россия, Москва, Электродная ул., д. 2, стр. 1); профессор кафедры информационных компьютерных технологий, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125047, Россия, Москва, Миусская пл., д. 9). E-mail: m.ananyev@mail.ru. Scopus Author ID 15061114600, ResearcherID F-5104-2014, SPIN-код РИНЦ 7820-0441, <https://orcid.org/0000-0002-2254-0193>

About the Authors

Albert R. Akhmadeev, Postgraduate Student, Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medical Chemistry, Russian Academy of Sciences (1, Severnyi pr., Chernogolovka, Moscow oblast, 142432, Russia); Senior Researcher, Laboratory of the Electrochemical Devices for Hydrogen Energy, Giredmet JSC (2-1, Electrodnaya ul., Moscow, 111524, Russia). E-mail: albertakhmadeev1@gmail.com. ResearcherID HPF-3683-2023, Scopus Author ID 58243031000, RSCI SPIN-code 2550-5154, <https://orcid.org/0000-0003-3863-0043>

Vadim A. Eremin, Cand. Sci. (Chem.), Head of the Laboratory of the Electrochemical Devices for Hydrogen Energy, Giredmet JSC (2-1, Electrodnaya ul., Moscow, 111524, Russia). E-mail: v-eremin@list.ru. Scopus Author ID 7103377859, ResearcherID L-6709-2017, RSCI SPIN-code 4346-9175, <https://orcid.org/0000-0002-1897-4618>

Maxim V. Ananyev, Dr. Sci. (Chem.), Head of the Department of the Technology and Materials of the Fourth Energy, Giredmet JSC (2-1, Electrodnaya ul., Moscow, 111524, Russia); Professor, Department of Information Computer Technologies, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (9, Miusskaya pl., Moscow, 125047, Russia). E-mail: m.ananyev@mail.ru. Scopus Author ID 15061114600, ResearcherID F-5104-2014, RSCI SPIN-code 7820-0441, <https://orcid.org/0000-0002-2254-0193>

УДК 669-1(66-965);544.556.1(544.558);537-523.5

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2026-21-1-120-135>

EDN QYQWPB



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Технологии получения и обработки порошковых материалов в термической плазме электродугового разряда

А.В. Самохин, Н.В. Алексеев, М.А. Синайский✉, А.А. Фадеев, А.Г. Асташов,
Д.Е. Кирпичев, А.А. Дорофеев

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова (ИМЕТ РАН), Москва, 119334 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: ms18@mail.ru

Аннотация

Цели. Обобщить результаты исследований плазменных процессов, обеспечивающих получение порошковых материалов заданного состава; осуществить плазменные процессы: плазмохимический синтез нанопорошков, грануляцию нанопорошков, плазменную сфероидизацию микрогранул и микропорошков для выполнения задач в области нанотехнологий и аддитивных технологий.

Методы. Генерация термической плазмы осуществлялась разработанными в ИМЕТ РАН электродуговыми плазмотронами постоянного тока мощностью до 45 кВт с самоустанавливающейся длиной дуги и плазмотронами с межэлектродной вставкой. В процессах плазмохимического синтеза нанопорошков и плазменной сфероидизации металлических порошков была использована конструкция плазменного реактора с ограниченным струйным течением с использованием термической плазмы восстановительных, окислительных и инертных сред.

Результаты. Использование электродугового плазмотрона позволило в процессах плазмохимического синтеза нанопорошков и плазменной сфероидизации порошков достигнуть производительности 0.5 и 10 кг/ч соответственно для различных металлов, сплавов, соединений и их композиций. Для реализованных процессов получения нанопорошков, формирование частиц в которых происходит по различным макромеханизмам, установлено, что средний размер получаемых частиц управляется и зависит от параметров синтеза — начальной концентрации прекурсора, энтальпии и скорости истечения струи плазмы, скорости охлаждения и конденсации паров. Показаны результаты исследования процессов получения сфероидизированных порошков в потоках термической плазмы, включая металлы (Ti, Ta, Fe, Ni, Mo, W), сплавы (на основе Fe, Ti, Ni, Co, Nb, W, Mg, в том числе нержавеющие, жаропрочные, тугоплавкие, твердые), соединения (бориды, оксиды) и композиции (W–Ni–Fe, ZrB₂–SiC, Ni–TiCN и др.). Показана возможность получения беспористых сферических порошков различной дисперсности: для частиц с размерами 10–100 мкм и для микрогранул, состоящих из частиц с размерами менее 1 мкм. Описаны основные параметры процесса, влияющие на качество сфероидизации, среди которых дисперсность прекурсоров, энтальпия плазменной струи, состав используемых газов, характеристики плазменного потока и его смешения с исходным сырьем.

Выводы. Продемонстрированные результаты исследований показывают диапазон возможностей плазменных процессов и аппаратов для получения нанопорошков различных металлов, неорганических соединений и композиций с необходимыми характеристиками. Подтверждено обеспечение возможности сфероидизации порошков металлов и сплавов, соединений и композиций, полученных различными методами, в плазменном реакторе с ограниченным струйным течением в широком диапазоне температур плавления, размеров и морфологии частиц. Представленный подход с использованием последовательных стадий плазмохимического синтеза нанопорошков, гранулирования полученных нанопорошков и последующей плазменной сфероидизации микрогранул позволяет получать композитные микропорошки на основе вольфрама с плотными сферическими частицами и субмикронной структурой.

Ключевые слова

термическая плазма, плазмохимический синтез, грануляция, плазменная сфероидизация, сферические микропорошки, нанопорошки

Поступила: 11.07.2025

Доработана: 21.11.2025

Принята в печать: 16.01.2026

Для цитирования

Самохин А.В., Алексеев Н.В., Синайский М.А., Фадеев А.А., Асташов А.Г., Кирпичев Д.Е., Дорوفеев А.А. Технологии получения и обработки порошковых материалов в термической плазме электродугового разряда. *Тонкие химические технологии*. 2026;21(1):120–135. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2026-21-1-120-135>

RESEARCH ARTICLE

Technologies for production and treatment of powder materials in thermal plasma of electric arc discharge

Andrey V. Samokhin, Nikolay V. Alekseev, Mikhail A. Sinayskiy✉, Andrey A. Fadeev, Alexey G. Astashov, Dmitry E. Kirpichev, Alexey A. Dorofeev

A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Material Science (IMET RAS), Moscow, 119334 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: ms18@mail.ru

Abstract

Objectives. To summarize the results from studies of plasma processes for the production of specified composition powder materials; to implement plasma processes: plasma-chemical synthesis of nanopowders, granulation of nanopowders, plasma spheroidization of microgranules and micropowders in order to perform nanotechnologies and additive technologies tasks.

Methods. Thermal plasma generation was used at the A.A. Baikov IMET RAS by means of direct-current electric arc plasmatrons with a rated power up to 45 kW with self-adjusting arc length and gas stabilization of discharge, as well as plasmatrons with an interelectrode insert. In order to carry out the processes of nanopowders synthesis and metal powders spheroidization, the plasma reactor design with confined jet flow using thermal plasma of reducing, oxidizing, and inert media was used.

Results. The use of electric arc plasmatron in the processes of plasma chemical synthesis of nanopowders and plasma spheroidization of powders enabled productivity of 0.5 and 10 kg/h, respectively, to be achieved for various metals, alloys, compounds, and their compositions. In the case of the implemented processes of producing nanopowders, where the formation of particles depends on various macro-mechanisms, it was established that the average size of the particles obtained is controlled. This also depends on the synthesis parameters—the initial concentration of the precursor, enthalpy, and flow rate of the plasma jet, cooling rate and vapor condensation. The study shows the results of examining the processes of producing spheroidized powders in thermal plasma flows. These include (Ti, Ta, Fe, Ni, Mo, W), alloys (based on Fe, Ti, Ni, Co, Nb, W, Mg, including stainless, heat-resistant, refractory, hard), compounds (borides, oxides) and compositions (W–Ni–Fe, ZrB₂–SiC, Ni–TiCN, etc.). The possibility of obtaining nonporous spherical powders of various dispersity was also shown: for particles of about 10–100 μm and for granules having a particle size of less than 1 μm. The study described the main process parameters determining the quality of spheroidization, including dispersity of precursor, plasma enthalpy, gas composition, characteristics of plasma flow, and their mixing with initial powders.

Conclusions. The research and development results presented here show the possibilities of plasma processes and apparatuses for producing nanopowders of various metal, inorganic compounds and compositions with given properties. The study also confirmed that powders of metals and alloys, compounds and compositions obtained by a variety of methods can be spheroidized in a plasma reactor with confined jet flow in a wide range of melting points, particle sizes, and morphology. The demonstrated approach using successive stages of plasma-chemical synthesis of nanopowders, their granulation and subsequent plasma spheroidization of microgranules enables tungsten-based composite micropowders with dense spherical particles and submicron structure to be obtained.

Keywords

thermal plasma, plasma-chemical synthesis, granulation, plasma spheroidization, spherical micropowders, nanopowders

Submitted: 11.07.2025

Revised: 21.11.2025

Accepted: 16.01.2026

For citation

Samokhin A.V., Alekseev N.V., Sinayskiy M.A., Fadeev A.A., Astashov A.G., Kirpichev D.E., Dorofeev A.A. Technologies for production and treatment of powder materials in thermal plasma of electric arc discharge. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2026;21(1): 120–135. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2026-21-1-120-135>

ВВЕДЕНИЕ

В работе показаны результаты применения термической плазмы электрических разрядов в процессах получения и обработки различных порошковых материалов, реализованные на основе исследований и разработок Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН) технологий и оборудования для решения задач в области нано- и аддитивных технологий (АТ).

Нанопорошки являются основой для создания наноструктурных материалов различного назначения — это могут быть керамические материалы и твердые сплавы с повышенными механическими свойствами, дисперсно-упрочненные и модифицированные конструкционные сплавы, наноструктурные покрытия с термо-, коррозионно- и износостойкостью, композиты с наполнителями и модификаторами из неорганических наночастиц и др. [1–4].

Синтез нанопорошков может быть осуществлен различными методами: в газофазных, жидкофазных, твердофазных и комбинированных процессах, включая механическое измельчение, осаждение из газовой фазы, осаждение из растворов и др. Плазмохимический синтез является газофазным процессом и может быть универсальным методом получения нанопорошков элементов, соединений и композиций при осуществлении процесса в различных газовых средах — инертной, восстановительной и окислительной [5, 6].

В результате многочисленных исследований плазмохимического синтеза нанопорошков в потоках термической плазмы, генерируемой в плазмотронах различного типа, подтверждена эффективность получения нанопорошков различных металлов, оксидов, карбидов, нитридов, боридов и различных композиций [7–12].

Для генерации термической плазмы могут использоваться различные виды электрических разрядов — электродуговой (ЭД), высокочастотный (ВЧ), сверхвысокочастотный (СВЧ), а также комбинированные разряды [13]. Лидером в области получения нанопорошков является компания *Tekna* (Канада), которая использует плазменные реакторы на базе ВЧ плазмотронов.¹ Современные плазмотроны высокой мощности вплоть до 2400 кВт имеют тепловой коэффициент полезного действия до 70–85%, что обеспечивает работу с высокой энергоэффективностью. Они могут

быть использованы при реализации высокотемпературных процессов в промышленном масштабе.²

В настоящее время в ИМЕТ РАН ведутся активные исследования получения нанопорошков в потоках термической плазмы, генерируемой в ЭД-плазмотронах. Главным направлением исследований является реализация плазмохимического синтеза нанопорошков с заданными физико-химическими свойствами, определяемыми исходя из их конкретного применения для создания соответствующих материалов. Это возможно при управлении дисперсным, фазовым и химическим составами нанопорошков в процессе их получения и при последующей дополнительной термохимической и/или термовакuumной обработке.

АТ интенсивно развиваются в мире в последние десятилетия за счет возможности реализовывать все стадии производственного цикла от разработки до выпуска изделия [14–18]. АТ позволяют значительно сократить время изготовления изделия, оперативно вносить изменения в конструкцию изделий, изготавливать изделия сложной формы, значительно сократить количество производственных отходов.

Наиболее универсальный и распространенный вариант АТ в производстве изделий из металлов и сплавов реализуется при последовательном наращивании слоев изделия заданной конфигурации при воздействии лазерного или электронного пучка на слой порошка толщиной 20–60 мкм, обеспечивающий локальное сплавление частиц порошка в результате мощного энергетического воздействия. Свойства металлических порошков в значительной степени определяют эффективность процессов и качество производимой продукции. В связи с этим, одной из важнейших задач развития АТ является разработка продуктивных методов получения порошков металлов и сплавов с необходимыми свойствами и их последующего успешного применения [19–21].

В промышленных масштабах уже реализованы технологии получения сферических порошков различных металлов и сплавов (на основе железа, алюминия, титана, хрома, меди) с возможностью получения необходимого дисперсного состава. Это могут быть процессы распыления расплавленного металла инертным газом, распыления пленки расплава с использованием центробежных сил, однако эти процессы имеют ряд существенных ограничений (например, низкий выход продукта

¹ TEKNANO Nanopowder synthesis systems. 2016. <http://www.tekna.com/nanopowder-synthesis-systems>. Дата обращения 21.11.2025. / Accessed November 21, 2025.

² Nyun A. Plasma Torches by Westinghouse Plasma Corporation. 2005. https://www.academia.edu/24044626/Plasma_Torches_by_Westinghouse_Plasma_Corporation. Дата обращения 21.11.2025. / Accessed November 21, 2025.

с требуемым размером частиц), что значительно увеличивает себестоимость получаемых порошков. Кроме того, метод распыления металлического расплава не позволяет получать порошки тугоплавких металлов и сплавов.

Альтернативой методу распыления при получении сферических порошков является сфероидизация металлических частиц неправильной формы оплавлением в высокотемпературном газовом потоке, генерируемом в электродуговых генераторах термической плазмы. Лидирующее положение в этой сфере принадлежит процессам сфероидизации, реализуемым в потоках термической плазмы ВЧ- и СВЧ-разрядов с использованием установок компаний *Tekna*³ и *6K Inc.* (США)⁴.

В настоящее время в ИМЕТ РАН ведутся работы в области плазменной сфероидизации порошковых материалов с использованием ЭД-плазмотронов, включающие следующие направления:

- исследование и разработка технологии сфероидизации металлических порошков в потоке термической плазмы ЭД-разряда;
- создание основ технологий регенерации отработанных металлических порошков, используемых в АТ;
- разработка и производство эффективных установок сфероидизации порошковых материалов на базе ЭД-плазмотронов.

В настоящей статье приводится обзор результатов экспериментальных исследований, выполненных в ИМЕТ РАН по плазмохимическому синтезу нанопорошков и сфероидизации порошковых материалов в диапазоне размеров частиц от 10 до 100 мкм в потоках термической ЭД плазменной струи.

МЕТОДЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

Для генерации термической плазмы в лабораторных и пилотных установках ИМЕТ РАН использовались ЭД-плазмотроны постоянного тока номинальной мощностью до 45 кВт с самоустанавливающейся длиной дуги и плазмотроны с межэлектродной вставкой (рис. 1). Плазмотроны позволяли обеспечивать стабильную генерацию потоков термической плазмы восстановительных, окислительных и инертных сред с равновесной среднemasсовой температурой $2-10 \cdot 10^3$ К для реализации процессов плазмохимического синтеза нанопорошков и плазменной сфероидизации.

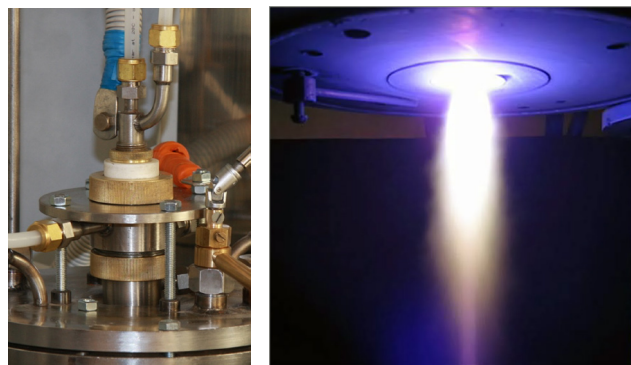


Рис. 1. Электродуговые плазмотроны ИМЕТ РАН номинальной мощностью до 45 кВт

Fig. 1. Electric arc plasma torches of A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Material Science at the Russian Academy of Sciences (IMET RAS) with rated power up to 45 kW

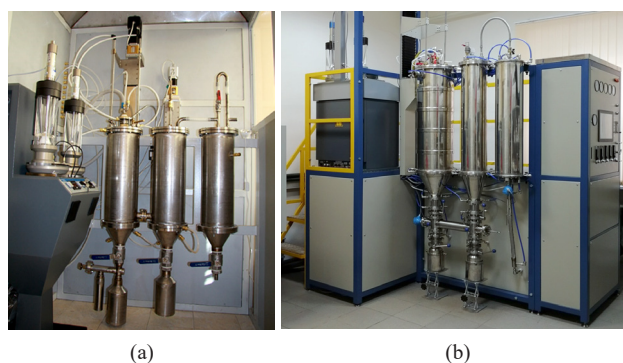


Рис. 2. Общий вид плазменной установки с реактором с ограниченным струйным течением на базе ЭД-плазмотрона мощностью 35 кВт для плазмохимического синтеза нанопорошков (а) и плазменной сфероидизации порошковых материалов (б)

Fig. 2. General view of a plasma setup with restricted jet flow reactor based on 35-kW direct current plasma torch for plasma chemical synthesis of nanopowders (a) and for plasma spheroidization of powders materials (b)

Конструкция плазменного реактора с ограниченным струйным течением для плазмохимического синтеза нанопорошков [22] и плазменной сфероидизации порошковых материалов [23], разработанная в ИМЕТ РАН, защищена патентами Российской Федерации. На рис. 2 представлены общие виды плазменной установки на базе ЭД-плазмотрона мощностью 35 кВт для синтеза нанопорошков и плазменной сфероидизации порошковых материалов.

³ TEKSPHERO. Spheroidization Systems. 2023. <http://www.tekna.com/spheroidization-systems>. Дата обращения 21.11.2025. / Accessed November 21, 2025.

⁴ 6K Production of Breakthrough Materials. 2023. <https://www.6kinc.com>. Дата обращения 21.11.2025. / Accessed November 21, 2025.

Для аттестации и изучения основных свойств получаемых порошков использовались следующие методы исследования. Измерение площади удельной поверхности $S_{уд}$ (m^2/g) нанопорошка осуществляли по методу Брунауэра–Эммета–Теллера на анализаторе удельной поверхности TriStar 3000 (*Micromeritics*, США). Измерение гранулометрического состава порошков и определение параметров распределения частиц по размеру проводили методом лазерной дифракции на анализаторе размера частиц Mastersizer 2000M с автоматическим модулем диспергирования и подачи образцов Hydro 2000S (*Malvern*, Великобритания). Измерение количества общего кислорода, азота и водорода проводили на анализаторе RNH-836 (*Leco*, США) при нагревании образцов в графитовом тигле в токе гелия и детектировании образующихся газов с помощью датчиков инфракрасного (ИК) излучения и теплопроводности. Измерение количества общего углерода проводили на анализаторе CS-600 (*Leco*, США) при сжигании пробы в токе кислорода и детектировании образующихся газов с помощью датчика ИК-излучения. Исследование морфологии и характерного размера частиц проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Scios (*FEI*, США) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе Osiris (*FEI*, США) с элементным энергодисперсионным микроанализом на приставке Elite (*EDAX*, США). Анализ фазового состава проводили на рентгеновском дифрактометре Ultima-4 (*Rigaku*, Япония) и XRD-6000 (*SHIMADZU*, Япония) в монохроматизированном медном излучении при комнатной температуре 20°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Плазмохимический синтез нанопорошков

Плазмохимический синтез нанопорошков определяется комплексом физико-химических процессов, протекающих в турбулентных газодисперсных неизотермических потоках. Для осуществления плазменных процессов получения нанопорошков широко распространены реакторы с ограниченным струйным течением, когда плазменная струя истекает в объем реактора, ограниченный стенками реактора при соотношении размеров диаметра реактора и диаметра сопла плазмотрона существенно больше 10. Образование наночастиц в плазменном реакторе происходит при конденсации компонентов из газовой фазы и их последующем осаждении на водоохлаждаемых стенках реактора.

Эволюция наночастиц в объеме реактора приводит к изменению их дисперсного состава в результате

конденсационного и коагуляционного роста; также может происходить изменение их химического и фазового составов. В плазмохимическом процессе получения нанопорошков возможны изменения различных параметров — состава, энтальпии и скорости плазменной струи, концентраций реагентов и характеристик их ввода, а также размеров исходных частиц дисперсного сырья. При этом важна не только технологическая реализация плазмохимического процесса получения нанопорошков, но и способ сбора и хранения нанопорошков. В первую очередь необходимо предотвратить протекание физико-химических превращений в слое осажденных частиц, их спекание и возможные фазовые превращения. Для этого необходимо не допускать превышения толщины слоя наночастиц заданного значения, производя периодическую очистку слоя частиц со стенок реактора и их сбор в герметичные сборники.

Для реализации процесса плазмохимического синтеза нанопорошков использовался реактор с ограниченным струйным течением. Отдельные синтезы были реализованы в комбинированном реакторе с узлом предварительного испарения дисперсного сырья в теплоизолированном канале и последующим использованием газовой химической закалки.

В табл. 1 представлены нанопорошки металлов и их неорганических соединений, получаемые в ИМЕТ РАН в плазменном реакторе с ограниченным струйным течением при использовании ЭД-плазмотрона с номинальной мощностью 25 кВт [22, 24]. В составе плазмообразующих газов использовались различные индивидуальные газы и их смеси (с чистотой не менее 99.98%). Исходным сырьем являлись порошки элементов и их соединений с размерами частиц не более 25–40 мкм, жидкие реагенты подвергались предварительному испарению перед подачей в реактор. Использовались коммерческие исходные химические реагенты (производства России) с чистотой не менее 99.9%.

Дисперсный состав получаемых нанопорошков и морфология частиц

Одной из важнейших характеристик нанопорошков, определяющей возможность их использования при решении научных задач и в практических приложениях, является их дисперсный состав.

В процессе плазмохимического синтеза формирование наночастиц происходит по трем макро механизмам:

- пар – жидкость – кристалл (ПЖК);
- пар – кристалл (ПК);
- смешанный, включающий совокупность указанных механизмов (ПЖК и ПК).

Таблица 1. Нанопорошки, полученные в процессе плазмохимического синтеза в ИМЕТ РАН

Table 1. Nanopowders produced in plasmochemical synthesis at IMET RAS

№	Получаемый нанопорошок Produced nanopowder	Реагенты Reagents	Плазмо-образующий газ Plasma-forming gas	Удельная поверхность, м ² /г Specific surface area, m ² /g
Индивидуальные металлы / Individual metals				
1	W, Mo, Ni, Co, Re	Me _x O _y , H ₂ , C ₃ H ₈ +воздух Me _x O _y , H ₂ , C ₃ H ₈ +air	H ₂ +N ₂ , C ₃ H ₈ +воздух H ₂ +N ₂ , C ₃ H ₈ +air	2–30
2	Cu	CuCl, H ₂	H ₂ +N ₂	2–5
		Cu(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O	N ₂	5–35
		Cu	N ₂	20–36
Композиционные материалы / Composite materials				
3	W–Ni–Fe (W = 95%)	WO ₃ , NiO, Fe ₂ O ₃ , H ₂	H ₂ +N ₂	4–10
4	W–Cu (W = 80%)	WO ₃ , CuO, H ₂	H ₂ +N ₂	4–10
5	W–Y ₂ O ₃ (W = 95–99.7%)	WO ₃ , Y(CH ₃ COO) ₃ , H ₂	H ₂ +N ₂	4–10
6	W–B (W = 88–97%)	WCl ₆ , BCl ₃ , H ₂	H ₂ , Ar+H ₂	13–20
7	Ag–SnO ₂	Ag, SnO ₂	Воздух / Air	5–12
Бескислородные соединения / Anoxic compounds				
8	TiN	Ti, TiH ₂ , N ₂	N ₂	12–18
		TiCl ₄ , H ₂ , N ₂	H ₂ +N ₂	11–39
9	AlN	Al, NH ₃ , N ₂	N ₂	30–70
10	TiC	TiCl ₄ , H ₂ , CH ₄	H ₂ +Ar	15–30
11	TiCN	TiCl ₄ , H ₂ , N ₂ , CH ₄	H ₂ +N ₂	13–23
12	SiC	SiCl ₄ , H ₂ , CH ₄	H ₂ +Ar	15–30
13	WC	WO ₃ , CH ₄ , H ₂	H ₂ +N ₂	20–40
14	ZrB ₂	ZrCl ₄ , BCl ₃ , H ₂	H ₂ +Ar	10–50
15	HfB ₂	HfCl ₄ , BCl ₃ , H ₂	H ₂ +Ar	5–30
Оксиды / Oxides				
16	Al ₂ O ₃	Al, O ₂	Воздух / Air	15–35
17	Al ₂ O ₃ –MeO (Me: Mg, Co)	Al, Me, O ₂	Воздух / Air	15–25
18	AlON	Al, NH ₃ , N ₂ , O ₂	N ₂	30–50
19	TiO ₂	TiCl ₄ , O ₂	O ₂ +Ar	30–120
20	SiO ₂	SiCl ₄ , O ₂	O ₂ +Ar	120–250
21	ZrO ₂	ZrCl ₄ , O ₂	O ₂ +Ar	18–32
22	ZrO ₂ –Al ₂ O ₃	ZrCl ₄ , Al, O ₂	O ₂ +Ar	17
23	Y ₂ O ₃	Y(CH ₃ COO) ₃ , O ₂	O ₂ +Ar	12–25

Формирования наночастиц и соответствующий механизм в плазмохимическом процессе может быть оценен с помощью термодинамических расчетов выхода нанопорошка в зависимости от температуры. Если материал существует в жидком и твердом состоянии, его выход будет зависеть от температуры, при этом T^* — минимальная температура, соответствующая максимуму выхода материала наночастиц, T_k — максимальная температура, при достижении которой наночастицы находятся в конденсированном состоянии, T — температура, при которой происходит плавление материала наночастиц.

Плазменный процесс происходит при температуре, первоначально превышающей T_k , которая постепенно снижается. В связи с этим, температурные условия формирования наночастиц по указанным макромеханизмам можно описать как:

- механизм ПЖК: $T < T^* < T_k$, все наночастицы имеют сферическую форму;
- механизм ПК: $T^* < T_k < T$, все наночастицы имеют ограниченную форму;
- механизм ПЖК–ПК: $T^* < T < T_k$, наночастицы имеют как сферическую, так и ограниченную форму.

В условиях снижающейся температуры процесса формирования преимущественно сферических наночастиц по механизму ПЖК происходит, когда максимальный выход частиц обеспечивается при температурах, превышающих температуру плавления вещества (рис. 3а). Если образование наночастиц происходит при температурах ниже температуры плавления вещества или вещество не имеет жидкого состояния, то процесс реализуется по механизму ПК, за счет которого преимущественно происходит формирование частиц с огранкой (рис. 3б). Когда вещество кристаллизуется до достижения максимума выхода, происходит смена механизма с ПЖК на ПК, и в получаемом продукте будут присутствовать частицы как сферической формы, так и имеющие огранку (рис. 3с).

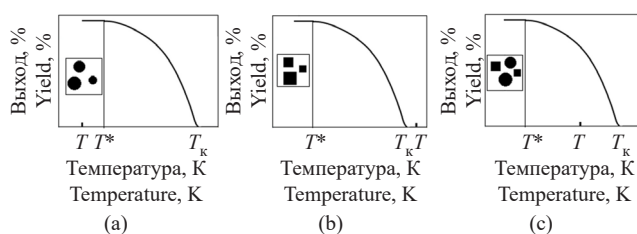


Рис. 3. Условия формирования морфологии наночастиц при характерных температурах в различных макромеханизмах: (а) ПЖК (пар–жидкость–кристалл), (б) ПК (пар–кристалл), (с) ПЖК–ПК

Fig. 3. Conditions for the formation of nanoparticles morphology at characteristic temperatures in various macromechanisms: (a) VLC (vapor–liquid–crystal), (b) VC (vapor–crystal), (c) VLC–VC

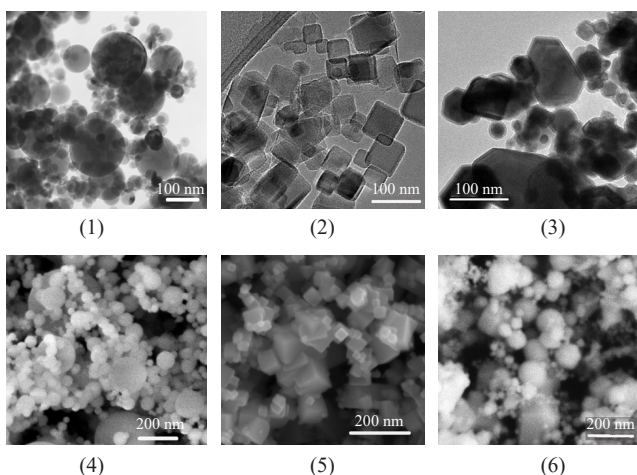


Рис. 4. Микрофотографии нанопорошков, формирующихся в плазменном реакторе по различным макромеханизмам, полученные с помощью ПЭМ (1–3) и СЭМ (4–6): (1), (4) Al_2O_3 (ПЖК); (2), (5) TiCN (ПК); и (3), (6) W (ПЖК–ПК)

Fig. 4. Transmission electron microscopy (1–3) and scanning electron microscopy (4–6) micrographs of nanopowders formed in a plasma reactor by various macromechanisms: (1), (4) Al_2O_3 (VLC); (2), (5) TiCN (VC); and (3), (6) W (VLC–VC)

На рис. 4 продемонстрированы результаты электронно-микроскопических исследований нанопорошков, полученных в результате плазмохимического синтеза. Все порошки полидисперсны и состоят из частиц равноосной округлой или ограненной формы. Показано, что формирование наночастиц может происходить по всем трем указанным механизмам ПЖК, ПК и ПЖК–ПК (нанопорошки Al_2O_3 , TiCN и W соответственно).

На рис. 5 представлены результаты проведенного анализа распределения частиц по размеру нанопорошков Al_2O_3 , TiCN и W [25]. Отмечено, что все нанопорошки достоверно описываются (с коэффициентом корреляции более 0.95) логарифмически нормальной функцией распределения частиц по размеру:

$$p(d) = \frac{1}{d\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln d - m}{\sigma}\right)^2\right),$$

где d — диаметр частицы, σ — среднее квадратичное отклонение, m — медиана распределения. Соответствие логнормальному распределению частиц по размерам подтверждено для нанопорошков, получаемых в процессах при формировании частиц по коагуляционному механизму ПЖК [26]. При отсутствии коагуляционного роста [4] логарифмически нормальное распределение для времени пребывания частиц в зоне роста может также обуславливать логарифмически нормальное распределение для размеров частиц, что было отмечено в экспериментальных исследованиях плазмохимического синтеза нанопорошков.

Для реализованных процессов получения нанопорошков, формирование частиц в которых происходит по различным макромеханизмам, было экспериментально установлено, что средний размер получаемых частиц нанопорошков возрастает при увеличении концентрации используемого исходного сырья в газовых компонентах. Результаты исследований также показали, что средний размер частиц зависит от параметров синтеза — начальной концентрации исходного сырья, энтальпии плазменной струи и скорости ее истечения в объем реактора. Размер наночастиц уменьшается при снижении концентрации конденсирующегося компонента в газе или увеличении скорости плазменной струи, при этом снижение концентрации приводит к снижению производительности, а повышение скорости струи имеет технические и физические ограничения. Использование газовой закалки позволяет проводить принудительно торможение коагуляционного роста частиц и тем самым управлять размерами частиц, формирующихся по механизму ПЖК. Полученные результаты показывают возможность

получения различных нанопорошков и управления их дисперсным составом при использовании плазмохимического синтеза в реакторе с ограниченным струйным течением.

Плазменная сфероидизация металлических порошков

Для изготовления изделий из металлов и сплавов современными методами аддитивного производства

используются сферические порошки с размером частиц порядка 10 мкм. Обеспечение формирования сферических микропорошков достигается при обработке в термической плазме частиц, имеющих неправильную форму. В результате нагрева и плавления частиц, происходит изменение их морфологии с формированием жидких капель округлой формы за счет сил поверхностного натяжения. При последующем снижении температуры в объеме реактора с водоохлаждаемыми стенками осуществляется охлаждение капель и их кристаллизация в виде металлических микрошаров.

По итогам выполненных экспериментов по плазменной сфероидизации порошковых материалов была установлена возможность получения микропорошков различных металлов и сплавов с размером от 10 до 100 мкм преимущественно со сферической формой частиц. Степень сфероидизации обработанных в плазме частиц может достигать 99 кол. %. При этом коэффициент округлости частиц варьируется в диапазоне от 1 до 1.4, а среднее значение составляет 1.01. Сферическая форма частиц порошка обеспечивает достижение высокого значения насыпной плотности и хорошей текучести, необходимых для их дальнейшего использования в АТ.

Для получения сфероидизированных порошков различных металлов (Ti, Ta, Fe, Ni, Mo и W), сплавов (нержавеющих, жаропрочных и тугоплавких), соединений и композиций (табл. 2) при их обработке в термической плазменной струе в ИМЕТ РАН в настоящее время проводятся не только интенсивные исследования процессов, но и разработка технологий и необходимого оборудования.

Результаты плазменной обработки и характеристики некоторых сфероидизированных порошков представлены на рис. 6–12: сфероидизация порошков титана [27] (рис. 6 и 7), сфероидизация порошков железа [28] (рис. 8 и 9), сфероидизация порошков Ti–Al–V сплава марки ВТ6 (рис. 10), сфероидизация порошков Ni–Al–Cr–Co сплава CompoNiAl-M5-3 [29] (рис. 11). Выполненные экспериментальные исследования показали возможность получения беспористых сферических порошков многокомпонентных сплавов металлов с размером частиц в диапазоне от 10 до 100 мкм из исходных порошков различной дисперсности, состоящих из частиц неправильной формы. Представленные результаты экспериментов свидетельствуют о возможности получения сферических порошков металлов и сплавов из различных исходных порошковых материалов в плазменном аппарате с ограниченным струйным течением на базе ЭД-плазмотрона.

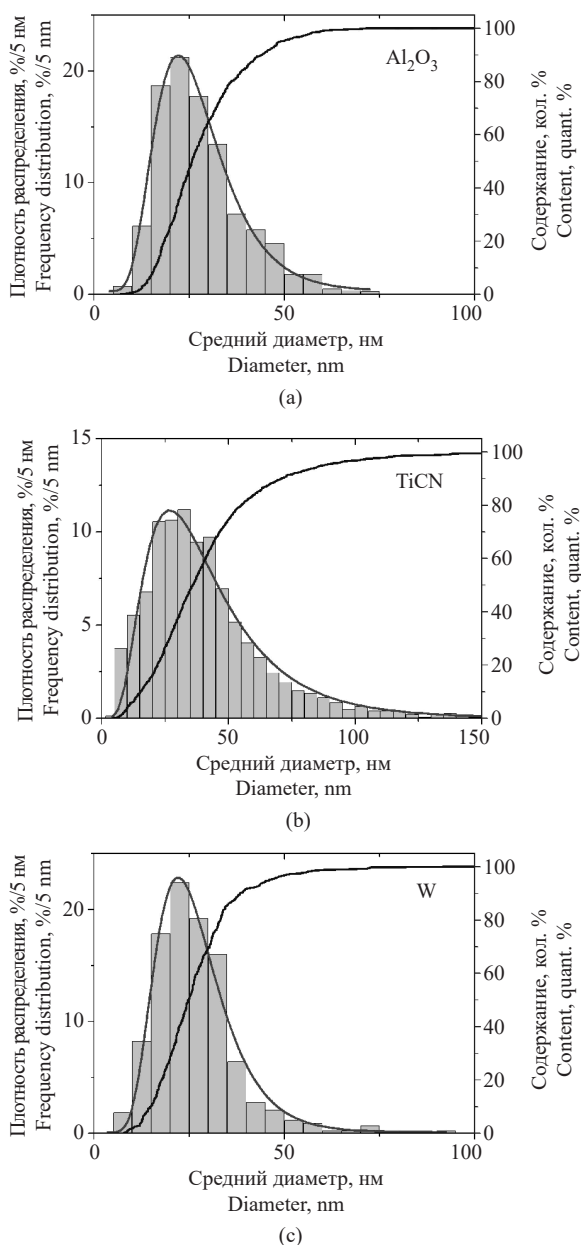


Рис. 5. Гистограммы распределения частиц по размеру для нанопорошков, формирующихся по разным механизмам: (а) Al_2O_3 (ПЖК), (б) TiCN (ПК) и (с) W (ПЖК–ПК) [25]

Fig. 5. Histograms of particle size distributions for nanopowders formed by various macromechanisms: (a) Al_2O_3 (VLC), (b) TiCN (VC), and (c) W (VLC–VC) [25]

Таблица 2. Порошки, полученные в процессе сфероидизации в термической плазме в ИМЕТ РАН

Table 2. Powders produced by spheroidization in thermal plasma at IMET RAS

Металлы Metals	W, Mo, Ta, Fe, Ti
Сплавы	316L, 12X18H10T, X15H5Д4Б, AISI321 (нерж. сталь) Inconel (718, 625), ВКМ, ВЖ159, ВНЛ14 (Ni-сплавы) ВПр27-50 (Ni-припой) BT6, BT14 (Ti-Al-V сплавы) КХМ (Co-Cr-Mo сплавы) БрХЦр (бронза) Nb-Si, Nb-C, Nb-Al, Nb-Mo (Nb-сплавы) Ni-Al, Ti-Al, Nb-Al, Ni-Al-Co-Cr, Ti-Ni, CompoNiAl-M5-3 (интерметаллиды) WC-Co (твердые сплавы) 27КХ (Mg-сплав)
Alloys	316L, 12Kh18N10T, Kh15N5D4B, AISI321 (stainless steel) Inconel (718, 625), VKM, VZh159, VNL14 (Ni alloys) VPr27-50 (Ni solder) VT6, VT14 (Ti-Al-V alloys) CCM (Co-Cr-Mo alloys) CuCrZr (bronze) Nb-Si, Nb-C, Nb-Al, Nb-Mo (Nb alloys) Ni-Al, Ti-Al, Nb-Al, Ni-Al-Co-Cr, Ti-Ni, CompoNiAl-M5-3 (intermetallic compounds) WC-Co (hard alloy) 27KKh (Mg alloy)
Композиции Composites	W-Ni-Fe, W-Cu, W-Y ₂ O ₃ , W-B, W-C-Co, ZrB ₂ -SiC, Ni-TiCN
Оксиды Oxides	Ta ₂ O ₅ , Al ₂ O ₃ , SiO ₂
Соединения Compounds	ZrB ₂ , HfB ₂ Ca ₃ (PO ₄) ₂ , Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂

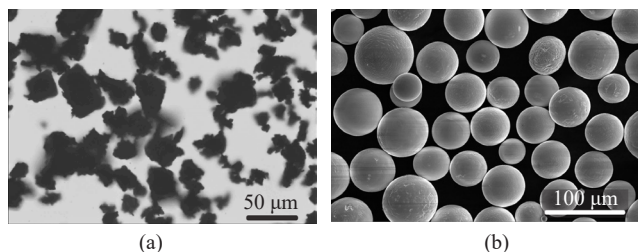


Рис. 6. Микрофотографии частиц порошка титана фракции 20–50 мкм до плазменной сфероидизации (а) и после (б)

Fig. 6. Micrographs of particles for 20–50-μm fraction of titanium powder (a) before and (b) after plasma spheroidization

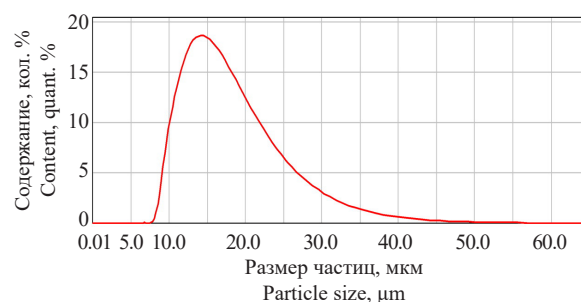


Рис. 7. Распределение частиц по размерам сфероидизированного порошка титана

Fig. 7. Particle size distribution of spheroidized titanium powder

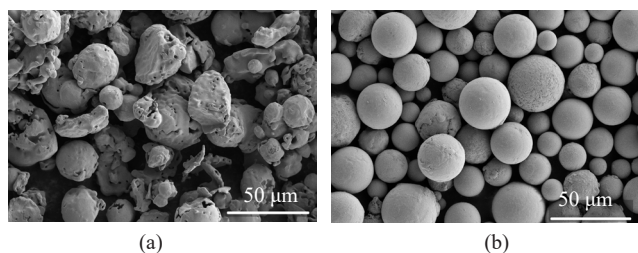


Рис. 8. Микрофотографии порошка железа фракции 25–50 мкм до плазменной сфероидизации (а) и после (б)

Fig. 8. Micrographs of 25–50-μm iron powder (a) before and (b) after plasma spheroidization

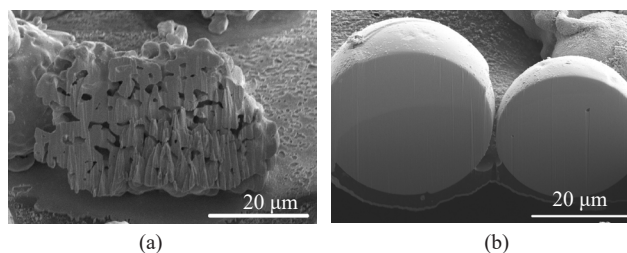


Рис. 9. Микрофотографии частиц порошка железа в разрезе ионного травления до плазменной сфероидизации (а) и после (б)

Fig. 9. Micrographs of iron powder particles in focused ion beam cross section (a) before and (b) after plasma spheroidization

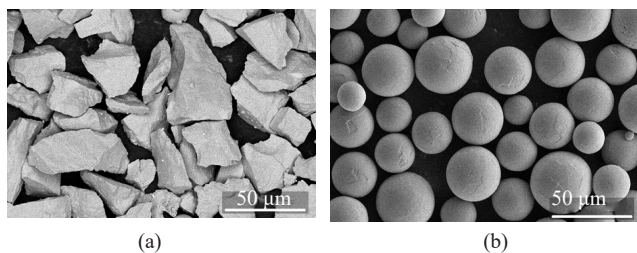


Рис. 10. Микрофотографии частиц порошка Ti–Al–V сплава марки VT6 до плазменной сфероидизации (а) и после (б)

Fig. 10. Micrographs of particles for powder of Ti–Al–V alloy (VT6 grade) (a) before and (b) after plasma spheroidization

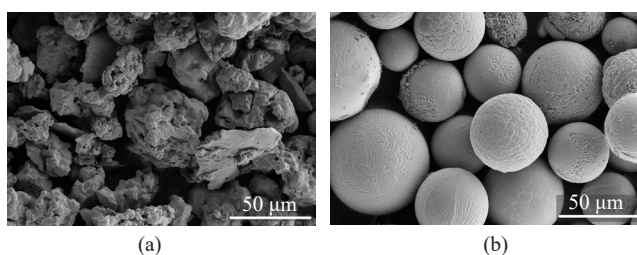


Рис. 11. Морфология частиц порошка сплава CompoNiAl-M5-3 фракции 20–50 мкм до плазменной сфероидизации (а) и после (б)

Fig. 11. Morphology of 20–50 μm powder particles of CompoNiAl-M5-3 alloy (a) before and (b) after plasma spheroidization

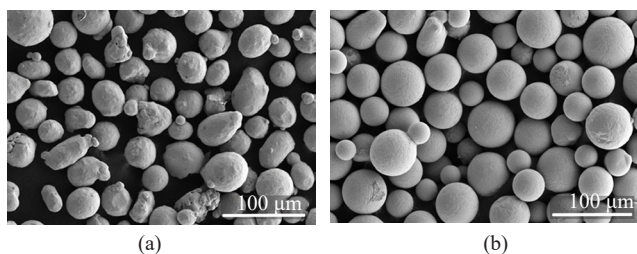


Рис. 12. Микрофотографии частиц порошка Fe–Ni–Cr сплава марки IN718 до плазменной регенерации (а) и после (б)

Fig. 12. Micrographs of particles for powder of Fe–Ni–Cr alloy (IN718 grade) (a) before and (b) after plasma regeneration

Также в ИМЕТ РАН проводятся работы по использованию плазменной регенерации для сфероидизации ранее использованных порошков и уменьшению количества газовых примесей [30]. Примеры сфероидизации и регенерации порошков нержавеющей стали марки X-IN718 представлены на рис. 12.

Использование водородсодержащей плазменной струи при регенерации порошков сплавов на основе Fe, Ni, Co, W и Mo позволяет значительно снизить содержание газовых примесей — кислорода в 1.5–6 раз и азота в 1.5–10 раз (в зависимости от значения энтальпии плазмы и содержания в ней водорода), а также улучшить морфологию частиц, уменьшить содержание примесей кислорода и азота (табл. 3). Газовые примеси (кислород) присутствуют в поверхностном слое частиц в форме оксидов металлов, что позволяет осуществить в этом слое восстановление оксидов до металлов в реакциях с водородом за время пребывания частиц в зоне высоких температур.

Факторами, определяющими качество получаемых в процессах плазменной сфероидизации порошков, являются теплофизические свойства обрабатываемого материала и его гранулометрический состав, характеристики потока термической плазмы, организация смешения порошка с потоком плазмы, организация течения высокотемпературного газодисперсного потока в камере обработки. Для каждого порошкового материала экспериментально определяется совокупность параметров процесса, обеспечивающих его оптимальные показатели — максимальная степень сфероидизации частиц, заданный гранулометрический состав, максимальная производительность.

Процесс сфероидизации частиц расплавлением в потоке термической плазмы, температура газовой среды в котором превышает температуру кипения обрабатываемого материала, сопровождается его испарением. При охлаждении газодисперсного потока происходит конденсация паров с образованием наночастиц.

Присутствие наночастиц в сфероидизированном в плазме порошке является крайне нежелательным, так как, в частности, снижает текучесть порошка,

Таблица 3. Свойства порошка IN718 до и после плазменной регенерации

Table 3. Properties of IN718 powder alloy before and after plasma regeneration

Образец Sample	[O], мас. % [O], wt %	[N], мас. % [N], wt %	Текучесть, с/50 г Flowability, s/50 g	Насыпная плотность, г/см ³ Bulk weight, g/cm ³
Исходный порошок Initial powder	0.031	0.14	19	4.6
После плазменной регенерации After plasma regeneration	0.019	0.071	18	4.6

а повышенная химическая активность металлических наночастиц приводит к их окислению при контакте с воздухом. Для удаления наночастиц из порошков, прошедших обработку в потоке термической плазмы, используется специальный метод классификации порошка в жидкой среде с предварительной ультразвуковой обработкой для разрушения агрегатов наночастиц и их удаления с поверхности сфероидизированных микрочастиц.

Для снижения содержания наночастиц в сфероидизированных порошках металлов и сплавов предложено проводить разделение обрабатываемого порошка на более узкие фракции по размерам частиц и обрабатывать каждую фракцию при соответствующих оптимальных параметрах процесса сфероидизации. После обработки фракции порошка перемешиваются. Этот подход позволяет уменьшить содержание наночастиц в целевом продукте.

Плазменная сфероидизация композиционных порошков

Новым направлением в области получения порошков со сферической формой частиц является исследование получения сферических микропорошков композиций W–C–Co, W–Ni–Fe, W–Cu, W–Y₂O₃ и W–B из нанопорошков соответствующих систем, изготовленных методом плазмохимического синтеза.

Основными стадиями таких процессов являются:

1. Получение нанопорошков систем W–Ni–Fe и W–Cu при восстановлении смесей порошков оксидов металлов соответствующих систем в потоке водородсодержащей плазмы ЭД-плазмотрона. При получении нанопорошка системы W–C–Co реакция осуществляется в присутствии метана, в случае получения нанопорошка системы W–Y₂O₃ сырьем является триоксид вольфрама и ацетат иттрия. Получение нанопорошка композиции W–B осуществляется при водородном восстановлении смеси хлоридов, либо композиция W–B и остальные могут быть получены при смешении полученных в плазмохимическом синтезе индивидуальных нанопорошков.
2. Получение соответствующих жидкостных суспензий с дополнительно введенной связкой (например, сахароза).
3. Распылительная сушка суспензий с получением нанопорошковых пористых микрогранул.
4. Классификация микрогранул с выделением необходимой дисперсной фракции.
5. Уплотнение и сфероидизация микрогранул при спекании и/или оплавлении в потоке термической ЭД-плазмы.

Процесс синтеза нанопорошков рассматриваемых систем в потоке плазменной струи обеспечивается за счет протекания восстановительных реакций в газовой фазе и получения целевых металлов в виде наноразмерных частиц. Одним из примеров таких композитов является нанопорошок системы W–Ni–Fe. Как видно из рис. 13а, такие нанопорошки состоят преимущественно из сферических наноразмерных частиц, имеющих структуру «ядро–оболочка», где никель и железо образуют сплав в приповерхностных слоях наночастиц, а ядро наночастиц состоит из вольфрама. Значение удельной поверхности нанопорошков может находиться в диапазоне от 4 до 10 м²/г.

Полученная из нанопорошка водная суспензия, содержащая 2 мас. % органического связующего (сахарозы), гранулировалась методом распылительной сушки в лабораторной установке Mini Spray Dryer B-290 (Buchi, Швейцария). Полученные микрогранулы были рассеяны на ситовой машине AS 200 (Reisch, Германия) для выделения частиц с размером менее 50 мкм (рис. 13б). Выход микрогранул в указанном диапазоне размеров составил порядка 60%. Полученные нанопорошковые микрогранулы имеют однородную структуру, не содержащую внутренних полостей и обладающую однородным распределением металлов [31].

В результате обработки микрогранул в потоке аргоно-водородной (до 20 об. % H₂) ЭД плазмы были получены сферические микрочастицы системы W–Ni–Fe (рис. 14а), имеющие преимущественно плотную структуру и не содержащие внутренних полостей (рис. 14б). По результатам анализа микроструктуры обработанных в плазме частиц порошков было установлено, что размер зерна вольфрама соответствует микронному и субмикронному диапазону (рис. 14б).

В полученных микропорошках отмечено незначительное содержание кислорода (до 0.2 мас. %) и углерода (до 0.01 мас. %). Насыпная плотность порошка составила 10 г/см³, текучесть — 9 с/50 г.

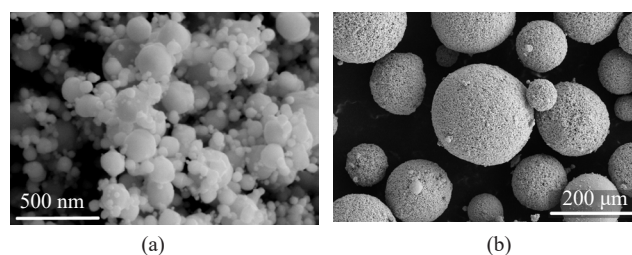


Рис. 13. Микрофотографии нанопорошка (а) и получаемых нанопорошковых гранул (б) для композиции W–Ni–Fe

Fig. 13. Micrographs of nanopowder (a) and resulting nanopowder granules (b) for W–Ni–Fe composition

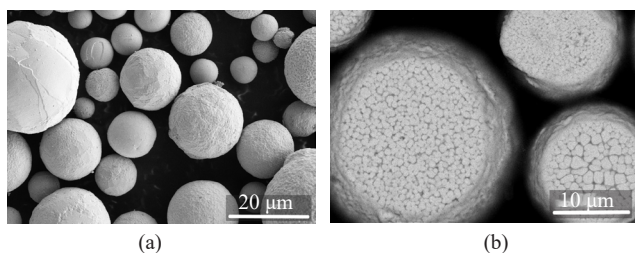


Рис. 14. Микрофотография частиц порошка (а) и шлифа (b) для композита W–Ni–Fe после плазменной обработки нанопорошковых гранул

Fig. 14. Micrograph of particles (a) and grinding thin sections (b) for powder of W–Ni–Fe composition after plasma treatment of nanopowder granules

Выполненные исследования продемонстрировали возможность сфероидизации порошков металлов и сплавов, полученных различными методами, в широком диапазоне температур плавления, размеров и морфологии частиц.

Особое внимание уделяется разработке и созданию плазменного оборудования и технологий. Плазменные технологии получения нанопорошков с производительностью до 0.5 кг/ч и сферических микронных порошков с производительностью до 10 кг/ч осуществляются на установках ИМЕТ РАН мощностью до 45 кВт. Установки обеспечивают возможность получения порошков и могут использоваться как для проведения научно-исследовательских работ, так и для изготовления опытных партий сферических микропорошков и нанопорошков.

На основании накопленного многолетнего опыта в области исследований сфероидизации порошковых материалов в потоках термической плазмы в ИМЕТ РАН разработана и поставляется заказчикам плазменная установка на базе ЭД-плазмотрона номинальной мощностью 30 кВт для сфероидизации порошков металлов, сплавов и металлматричных композитов. Установка была внесена Министерством промышленности и торговли Российской Федерации в «Каталог аддитивного оборудования, производимого на территории Российской Федерации». На начало 2024 г. представленная установка эксплуатируется непосредственно в ИМЕТ РАН, а также в АО ГИРЕДМЕТ (Россия), Institute of Advanced Technology (Харбин, Китай), Всероссийском научно-исследовательском институте авиационных материалов Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (Россия). В ИМЕТ РАН на установке плазменной сфероидизации проводится обработка партий порошков различных сплавов в количестве до 1000 кг по заказам российских компаний, работающих в сфере АТ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты разработок и экспериментальных исследований подтверждают широкие возможности плазменных процессов и оборудования для получения нанопорошков металлов, их неорганических соединений и композиций. Порошки, полученные на установках плазмохимического синтеза, были использованы при проведении большого числа научных работ по созданию новых материалов с улучшенными свойствами специального назначения.

Помимо получения различных нанопорошковых материалов, разработанный в ИМЕТ РАН реактор с ограниченным струйным течением позволяет осуществлять плазменную сфероидизацию порошков металлов и сплавов для их последующего использования в АТ. Показана возможность реализации процесса сфероидизации порошков металлов и сплавов, полученных различными методами, в широком диапазоне температур плавления, размеров и морфологии частиц.

Новый подход с использованием последовательных стадий плазмохимического синтеза нанопорошков, гранулирования полученных нанопорошков и последующей плазменной сфероидизации микрогранул позволяет получать композитные микропорошки с плотными сферическими частицами и субмикронной структурой.

Накопленный опыт разработки и использования плазменных аппаратов на базе ЭД-плазмотронов является основой для создания высокоэффективных производств порошковых материалов в промышленном масштабе.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00112-П (<https://rscf.ru/project/22-19-00112/>).

Acknowledgments

The research was funded by the Russian Science Foundation (grant No. 22-19-00112-P, <https://rscf.ru/en/project/22-19-00112/>).

Вклад авторов

А.В. Самохин — создание концепции, авторский надзор, привлечение финансирования, работа с текстом рукописи, анализ данных и обобщение результатов.

Н.В. Алексеев — работа с текстом рукописи, методология, анализ данных и обобщение результатов, работа с литературой.

М.А. Синайский — проведение экспериментальных исследований и анализов, работа с литературой, написание и редактирование текста рукописи, анализ данных и обобщение результатов.

А.А. Фадеев, А.Г. Асташов, Д.Е. Кирпичев — разработка и подготовка оборудования для экспериментов, проведение экспериментальных исследований.

А.А. Дорофеев — проведение экспериментальных исследований и анализов.

Authors' contributions

A.V. Samokhin — conceptualization, supervision, funding acquisition, manuscript writing, data analysis and results.

N.V. Alekseev — manuscript writing, methodology, data analysis and results, references.

M.A. Sinayskiy — experimental studies and analyses, references, manuscript writing and editing, data analysis and results.

A.A. Fadeev, A.G. Astashov, D.E. Kirpichev — engineering and preparation of equipment for experiments, experimental research.

A.A. Dorofeev — experimental research and analysis.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koch C.C. *Nanostructured Materials: Processing, Properties and Applications*. William Andrew; 2006, 784 p.
2. Wang Z.L., Liu Y., Zhang Z. *Handbook of Nanophase and Nanostructured materials*. Springer; 2002, 406 p.
3. Shaw D., Liu B. *Handbook of Micro and Nanoparticle Science and Technology*. Springer; 2012, 2400 p.
4. Hosokawa M., Nogi K., Naito M., Yokoyama T. *Nanoparticle Technology Handbook*. Elsevier; 2007, 644 p.
5. Цветков Ю.В., Панфилов С.А. *Низкотемпературная плазма в процессах восстановления*. М.: Наука; 1980, 360 с.
6. Туманов Ю.Н. *Плазменные, высокочастотные, микроволновые и лазерные технологии в химико-металлургических процессах*. М.: Физматлит; 2010, 968 с.
7. Seo J.-H., Hong B.-G. Thermal plasma synthesis of nano-sized powders. *Nuclear Eng. Technol.* 2012;44(1):9–20. <https://doi.org/10.5516/NET.77.2012.002>
8. Tanaka Y. Synthesis of nanosize particles in thermal plasmas. In: *Handbook of Thermal Science and Engineering*. Springer; 2018. P. 2791–2828. https://doi.org/10.1007/978-3-319-26695-4_31
9. Kim K.S., Kim T.H. Nanofabrication by thermal plasma jets: From nanoparticles to low-dimensional nanomaterials. *J. Appl. Phys.* 2019;125(7):070901. <https://doi.org/10.1063/1.5060977>
10. Phillips J., Luhrs C.C., Richard M. Review: Engineering particles using the aerosol-through-plasma method, *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2009;37(6):726–739. <https://doi.org/10.1109/TPS.2009.2016969>
11. Shigeta M., Murphy A.B. Thermal plasmas for nanofabrication. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2011;44(17):174025. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/17/174025>
12. Szabó D.V., Schlabach S. Microwave Plasma Synthesis of Materials—From physics and chemistry to nanoparticles: a materials scientist's viewpoint. *Inorganics*. 2014;2(3): 468–507. <https://doi.org/10.3390/inorganics2030468>
13. Vollath D. Plasma Synthesis of Nanoparticles. *KONA Powder and Particle J.* 2007;25:39–55. <https://doi.org/10.14356/kona.2007007>
14. Dongdong Gu. *Laser Additive Manufacturing of High-Performance Materials*. Springer; 2015, 311 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-46089-4>
15. Shishkovsky I.V. (Ed.). *New Trends in 3D Printing*. InTechOpen; 2016, 268 p. <https://doi.org/10.5772/61398>
16. Lewis G. Aspects of the powder in metal additive manufacturing: A review. *World J. Eng. Technol.* 2022;10(02):363–409. <https://doi.org/10.4236/wjet.2022.102022>
17. Wohlers T.T., Campbell R.L., Diegel O., Kowen J., Mostow N. *Wohlers Report 2021: 3D Printing and Additive Manufacturing Global State of the Industry*. Wohlers Associates Inc.; 2021, 374 p.

REFERENCES

1. Koch C.C. *Nanostructured Materials: Processing, Properties and Applications*. William Andrew; 2006, 784 p.
2. Wang Z.L., Liu Y., Zhang Z. *Handbook of Nanophase and Nanostructured materials*. Springer; 2002, 406 p.
3. Shaw D., Liu B. *Handbook of Micro and Nanoparticle Science and Technology*. Springer; 2012, 2400 p.
4. Hosokawa M., Nogi K., Naito M., Yokoyama T. *Nanoparticle Technology Handbook*. Elsevier; 2007, 644 p.
5. Tsvetkov Yu.V., Panfilov S.A. *Nizkotemperaturnaya plazma v protsessakh vosstanovleniya (Low-Temperature Plasma in Reduction Processes)*. Moscow: Nauka; 1980, 360 p. (In Russ.).
6. Tumanov Yu.N. *Plazmennyye, vysokochastotnye, mikrovolnovyye i lazernyye tekhnologii v khimiko-metallurgicheskikh protsessakh (Plasma, High-Frequency, Microwave, and Laser Technologies in the Chemical and Metallurgical processes)*. Moscow: Fizmatlit; 2010, 968 p. (In Russ.).
7. Seo J.-H., Hong B.-G. Thermal plasma synthesis of nano-sized powders. *Nuclear Eng. Technol.* 2012;44(1):9–20. <https://doi.org/10.5516/NET.77.2012.002>
8. Tanaka Y. Synthesis of nanosize particles in thermal plasmas. In: *Handbook of Thermal Science and Engineering*. Springer; 2018. P. 2791–2828. https://doi.org/10.1007/978-3-319-26695-4_31
9. Kim K.S., Kim T.H. Nanofabrication by thermal plasma jets: From nanoparticles to low-dimensional nanomaterials. *J. Appl. Phys.* 2019;125(7):070901. <https://doi.org/10.1063/1.5060977>
10. Phillips J., Luhrs C.C., Richard M. Review: Engineering particles using the aerosol-through-plasma method, *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2009;37(6):726–739. <https://doi.org/10.1109/TPS.2009.2016969>
11. Shigeta M., Murphy A.B. Thermal plasmas for nanofabrication. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2011;44(17):174025. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/17/174025>
12. Szabó D.V., Schlabach S. Microwave Plasma Synthesis of Materials—From physics and chemistry to nanoparticles: a materials scientist's viewpoint. *Inorganics*. 2014;2(3): 468–507. <https://doi.org/10.3390/inorganics2030468>
13. Vollath D. Plasma Synthesis of Nanoparticles. *KONA Powder and Particle J.* 2007;25:39–55. <https://doi.org/10.14356/kona.2007007>
14. Dongdong Gu. *Laser Additive Manufacturing of High-Performance Materials*. Springer; 2015, 311 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-46089-4>
15. Shishkovsky I.V. (Ed.). *New Trends in 3D Printing*. InTechOpen; 2016, 268 p. <https://doi.org/10.5772/61398>
16. Lewis G. Aspects of the powder in metal additive manufacturing: A review. *World J. Eng. Technol.* 2022;10(02):363–409. <https://doi.org/10.4236/wjet.2022.102022>

18. Kendrick A. *3D Printing: The Next Industrial Revolution? A Look into the Impacts on the Aerospace Industry*. Nerac Inc.; 2013, 276 p. Available: <https://www.nerac.com/wp-content/uploads/2014/07/3D-Printing-Dec.pdf>. Accessed July 15, 2024.
19. Vock S., Klöden B., Kirchner A., et al. Powders for powder bed fusion: a review. *Prog. Addit. Manuf.* 2019;4(4):383–397. <https://doi.org/10.1007/s40964-019-00078-6>
20. Dejene N.D., Lemu H.G. Current status and challenges of powder bed fusion-based metal additive manufacturing: literature review. *Metals*. 2023;13(2):424. <https://doi.org/10.3390/met13020424>
21. Ladani L., Sadeghilaridjani M. Review of powder bed fusion additive manufacturing for metals. *Metals*. 2021;11(9):1391. <https://doi.org/10.3390/met11091391>
22. Алексеев Н.В., Самохин А.В., Цветков Ю.В. *Плазменная установка для получения нанодисперсных порошков*: пат. 2311225 РФ. Заявка № 2006110838/15; заявл. 05.04.2006; опубл. 27.11.2007.
23. Самохин А.В., Фадеев А.А., Кирпичев Д.Е., Алексеев Н.В., Берестенко В.И., Асташов А.Г., Завертяев И.Д. *Плазменная установка для сфероидизации металлических порошков в потоке термической плазмы*: пат. 2756327 РФ. Заявка № 2020134059; заявл. 16.10.2020; опубл. 29.09.2021.
24. Samokhin A., Alekseev N., Sinayskiy M., Astashov A., Kirpichev D., Fadeev A., Tsvetkov Y., Kolesnikov A. Nanopowders Production and Micron-Sized Powders Spheroidization in DC Plasma Reactors. In: Cavalheiro A.A. (Ed.). *Powder Technology*. London: IntechOpen; 2018. Ch. 1. <https://doi.org/10.5772/intechopen.76262>
25. Синайский М.А., Самохин А.В., Алексеев Н.В., Цветков Ю.В. Расширенные характеристики дисперсного состава для нанопорошков плпзмохимического синтеза. *Российские нанотехнологии*. 2016;11(11-12): 110–115.
26. Granqvist C.G., Buhrman R.A. Ultrafine metal particles. *J. Appl. Phys.* 1976;47(5):2200–2219. <https://doi.org/10.1063/1.322870>
27. Котляров В.И., Бешкарев В.Т., Карцев В.Е., Иванов В.В., Гасанов А.А., Южакова Е.А., Самохин А.В., Фадеев А.А., Алексеев Н.В., Синайский М.А., Третьяков Е.В. Получение сферических порошков для аддитивных технологий на основе металлов IV группы. *Физика и химия обработки материалов*. 2016;2:63–70.
28. Самохин А.В., Фадеев А.А., Алексеев Н.В., Синайский М.А., Суфияров В.Ш., Борисов Е.В., Корзников О.В., Федина Т.В., Водовозова Г.С., Барышков С.В. Сфероидизация порошков на основе железа в потоке плазмы электродугового плазматрона и их применение в селективном лазерном наплавлении. *Физика и химия обработки материалов*. 2019;4:12–20.
29. Самохин А., Цветков Ю., Алексеев Н., Фадеев А., Синайский М., Левашов Е., Капланский Ю. Плазменная сфероидизация микропорошков жаропрочного сплава на основе моноалюминиды никеля. *Доклады Академии наук*. 2018;483(4):403–408. <https://doi.org/10.31857/S086956520003276-6>
30. Самохин А.В., Алексеев Н.В., Фадеев А.А., Завертяев И.Д., Кирпичев Д.Е., Синайский М.А. *Способ регенерации в термической плазме отработанных металлических порошков аддитивных технологий*: пат. 2779558 РФ. Заявка № 2021135511; заявл. 03.12.2021; опубл. 09.09.2022. Бюл. № 25.
17. Wohlers T.T., Campbell R.I., Diegel O., Kowen J., Mostow N. *Wohlers Report 2021: 3D Printing and Additive Manufacturing Global State of the Industry*. Wohlers Associates Inc.; 2021, 374 p.
18. Kendrick A. *3D Printing: The Next Industrial Revolution? A Look into the Impacts on the Aerospace Industry*. Nerac Inc.; 2013, 276 p. Available: <https://www.nerac.com/wp-content/uploads/2014/07/3D-Printing-Dec.pdf>. Accessed July 15, 2024.
19. Vock S., Klöden B., Kirchner A., et al. Powders for powder bed fusion: a review. *Prog. Addit. Manuf.* 2019;4(4):383–397. <https://doi.org/10.1007/s40964-019-00078-6>
20. Dejene N.D., Lemu H.G. Current status and challenges of powder bed fusion-based metal additive manufacturing: literature review. *Metals*. 2023;13(2):424. <https://doi.org/10.3390/met13020424>
21. Ladani L., Sadeghilaridjani M. Review of powder bed fusion additive manufacturing for metals. *Metals*. 2021;11(9):1391. <https://doi.org/10.3390/met11091391>
22. Alekseev N.V., Samokhin A.V., Tsvetkov Yu.V. *Plasma Device for Producing Nano-Powders*: RF Pat. 2311225. Publ. 27.11.2007 (in Russ.).
23. Samokhin A.V., Fadeev A.A., Kirpichev D.E., Alekseev N.V., Berestenko V.I., Astashov A.G., Zavertyaev I.D. *Plasma Unit for Spheroidising Metal Powders in a Thermal Plasma Flow*: RF Pat. 2756327. Publ. 29.09.2021 (in Russ.).
24. Samokhin A., Alekseev N., Sinayskiy M., Astashov A., Kirpichev D., Fadeev A., Tsvetkov Y., Kolesnikov A. Nanopowders Production and Micron-Sized Powders Spheroidization in DC Plasma Reactors. In: Cavalheiro A.A. (Ed.). *Powder Technology*. London: IntechOpen; 2018. Ch. 1. <https://doi.org/10.5772/intechopen.76262>
25. Sinaiskii M.A., Samokhin A.V., Alexeev N.V., et al. Extended characteristics of dispersed composition for nanopowders of plasmachemical synthesis. *Nanotechnol. Russia*. 2016; 11(11-12):805–814. <https://doi.org/10.1134/S1995078016060185> [Original Russian Text: Sinayskiy M.A., Samokhin A.V., Alekseev N.V., Tsvetkov Yu.V. Extended characteristics of dispersed composition for nanopowders of plasmachemical synthesis. *Rossiiskie Nanotekhnologii*. 2016;11(11-12): 110–115 (in Russ.).]
26. Granqvist C.G., Buhrman R.A. Ultrafine metal particles. *J. Appl. Phys.* 1976;47(5):2200–2219. <https://doi.org/10.1063/1.322870>
27. Kotlyarov V.I., Beshkarev V.T., Kartsev V.E., et al. Production of spherical powders on the basis of group IV metals for additive manufacturing. *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2017;8(3):452–458. <https://doi.org/10.1134/S2075113317030157> [Original Russian Text: Kotlyarov V.I., Beshkarev V.T., Kartsev V.E., Ivanov V.V., Gasanov A.A., Yuzhakova E.A., Samokhin A.V., Fadeev A.A., Alekseev N.V., Sinayskiy M.A., Tret'yakov E.V. Production of spherical powders on the basis of group IV metals for additive manufacturing. *Fizika i khimiya obrabotki materialov = Physics and Chemistry of Materials Treatment*. 2016;2:63–70 (in Russ.).]
28. Samokhin A.V., Fadeev A.A., Alekseev N.V., et al. Spheroidization of Fe-based powders in plasma jet of DC arc plasma torch and application of these powders in selective laser melting. *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2020;11(3):579–585. <https://doi.org/10.1134/S2075113320030417> [Original Russian Text: Samokhin A.V., Fadeev A.A., Alekseev N.V., Sinayskiy M.A., Sufiyarov V.Sh., Borisov E.V., Korznikov O.V., Fedina T.V., Vodovozova G.S., Baryshkov S.V. Spheroidization of Fe-based powders in plasma jet of DC arc plasma torch and application of these powders in selective laser melting. *Fizika i khimiya obrabotki materialov = Physics and Chemistry of Materials Treatment*. 2019;4:12–20 (in Russ.).]

31. Дорофеев А.А., Самохин А.В., Фадеев А.А., Алексеев Н.В., Синайский М.А., Литвинова И.С., Завертяев И.Д. Исследование процесса гранулирования нанопорошка системы W–Ni–Fe методом распылительной сушки. *Физика и химия обработки материалов*. 2022;6:54–69. <https://doi.org/10.30791/0015-3214-2022-6-54-69>
29. Tsvetkov Y.V., Samokhin A.V., Alekseev N.V., *et al.* Plasma spheroidization of micropowders of a heat-resistant alloy based on nickel monoaluminide. *Dokl. Chem.* 2018;483(2):312–317. <https://doi.org/10.1134/S0012500818120030> [Original Russian Text: Samokhin A., Tsvetkov Yu., Alekseev N., Fadeev A., Sinayskiy M., Levashov E., Kaplanskii Yu. Plasma spheroidization of micropowders of a heat-resistant alloy based on nickel monoaluminide. *Doklady Akademii nauk*. 2018;483(4):403–408 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S086956520003276-6>]
30. Samokhin A.V., Alekseev N.V., Fadeev A.A., Zavertyaev I.D., Kirpichev D.E., Sinayskiy M.A. *Method for Regeneration in Thermal Plasma of Waste Metal Powders of Additive Technologies*: RF Pat. 2779558. Publ. 09.09.2022 (in Russ.).
31. Dorofeev A.A., Samokhin A.V., Fadeev A.A., *et al.* Investigation of nanopowder granulation in W–Ni–Fe systems using spray-drying approach. *Inorg. Mate. Appl. Res.* 2023;14(3):884–895. <https://doi.org/10.1134/s2075113323030115> [Original Russian Text: Dorofeev A.A., Samokhin A.V., Fadeev A.A., Alekseev N.V., Sinayskiy M.A., Litvinova I.S., Zavertyaev I.D. Investigation of nanopowder granulation in W–Ni–Fe systems using spray-drying approach. *Fizika i khimiya obrabotki materialov = Physics and Chemistry of Materials Treatment*. 2022;6:54–69 (in Russ.). <https://doi.org/10.30791/0015-3214-2022-6-54-69>]

Об авторах

Самохин Андрей Владимирович, к.т.н., заведующий лабораторией № 16 (Лаборатория плазменных процессов в металлургии и обработке металлов), ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук» (119334, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 49). E-mail: samokhin@imet.ac.ru. Scopus Author ID 7005200081, ResearcherID L-8328-2013, SPIN-код РИНЦ 4448-7132, <https://orcid.org/0000-0002-1708-5501>

Алексеев Николай Васильевич, к.т.н., ведущий научный сотрудник, лаборатория № 16 (Лаборатория плазменных процессов в металлургии и обработке металлов), ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук» (119334, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 49). E-mail: nvalexeev@yandex.ru. Scopus Author ID 57197595257, ResearcherID M-1438-2013, SPIN-код РИНЦ 8351-1958, <https://orcid.org/0000-0003-2499-9229>

Синайский Михаил Александрович, научный сотрудник, лаборатория № 16 (Лаборатория плазменных процессов в металлургии и обработке металлов), ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук» (119334, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 49). E-mail: ms18@mail.ru. Scopus Author ID 56901263200, ResearcherID W-2469-2019, SPIN-код РИНЦ 9915-7447, <https://orcid.org/0000-0001-7515-4248>

Фадеев Андрей Андреевич, к.т.н., научный сотрудник, лаборатория № 16 (Лаборатория плазменных процессов в металлургии и обработке металлов), ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук» (119334, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 49). E-mail: afadeev@imet.ac.ru. Scopus Author ID 57191970491, ResearcherID A-6273-2014, SPIN-код РИНЦ 9309-5732, <https://orcid.org/0000-0003-2147-1787>

Асташов Алексей Григорьевич, к.т.н., старший научный сотрудник, лаборатория № 16 (Лаборатория плазменных процессов в металлургии и обработке металлов), ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук» (119334, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 49). E-mail: alexey.astashov@gmail.com. Scopus Author ID 55353606400, ResearcherID A-5601-2014, SPIN-код РИНЦ 8533-7836, <https://orcid.org/0000-0002-5647-2109>

Кирпичев Дмитрий Евгеньевич, к.т.н., старший научный сотрудник, лаборатория № 16 (Лаборатория плазменных процессов в металлургии и обработке металлов), ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук» (119334, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 49). E-mail: dkirpichev@imet.ac.ru. Scopus Author ID 23397493800, ResearcherID A-5603-2014, SPIN-код РИНЦ 1101-5370, <https://orcid.org/0009-0000-9122-5448>

Дорофеев Алексей Андреевич, младший научный сотрудник, лаборатория № 16 (Лаборатория плазменных процессов в металлургии и обработке металлов), ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук» (119334, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 49). E-mail: adorofeev@imet.ac.ru. Scopus Author ID 57222373498, ResearcherID КОС-6589-2024, SPIN-код РИНЦ 4987-3835, <https://orcid.org/0000-0003-0624-6944>

About the Authors

Andrey V. Samokhin, Cand. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory of Plasma Processes in Metallurgy and Metal Processing, A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Material Science, Russian Academy of Sciences (49, Leninskii pr., Moscow, 119334, Russia). E-mail: samokhin@imet.ac.ru. Scopus Author ID 7005200081, ResearcherID L-8328-2013, RSCI SPIN-code 4448-7132, <https://orcid.org/0000-0002-1708-5501>

Nikolay V. Alekseev, Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher, Laboratory of Plasma Processes in Metallurgy and Metal Processing, A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Material Science, Russian Academy of Sciences (49, Leninskii pr., Moscow, 119334, Russia). E-mail: nvalexeev@yandex.ru. Scopus Author ID 57197595257, ResearcherID M-1438-2013, RSCI SPIN-code 8351-1958, <https://orcid.org/0000-0003-2499-9229>

Mikhail A. Sinayskiy, Researcher, Laboratory of Plasma Processes in Metallurgy and Metal Processing, A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Material Science, Russian Academy of Sciences (49, Leninskii pr., Moscow, 119334, Russia). E-mail: ms18@mail.ru. Scopus Author ID 56901263200, ResearcherID W-2469-2019, RSCI SPIN-code 9915-7447, <https://orcid.org/0000-0001-7515-4248>

Andrey A. Fadeev, Cand. Sci. (Eng.), Researcher, Laboratory of Plasma Processes in Metallurgy and Metal Processing, A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Material Science, Russian Academy of Sciences (49, Leninskii pr., Moscow, 119334, Russia). E-mail: afadeev@imet.ac.ru. Scopus Author ID 57191970491, ResearcherID A-6273-2014, RSCI SPIN-code 9309-5732, <https://orcid.org/0000-0003-2147-1787>

Alexey G. Astashov, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Laboratory of Plasma Processes in Metallurgy and Metal Processing, A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Material Science, Russian Academy of Sciences (49, Leninskii pr., Moscow, 119334, Russia). E-mail: alexey.astashov@gmail.com. Scopus Author ID 55353606400, ResearcherID A-5601-2014, RSCI SPIN-code 8533-7836, <https://orcid.org/0000-0002-5647-2109>

Dmitry E. Kirpichev, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Laboratory of Plasma Processes in Metallurgy and Metal Processing, A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Material Science, Russian Academy of Sciences (49, Leninskii pr., Moscow, 119334, Russia). E-mail: dkirpichev@imet.ac.ru. Scopus Author ID 23397493800, ResearcherID A-5603-2014, RSCI SPIN-code 1101-5370, <https://orcid.org/0009-0000-9122-5448>

Alexey A. Dorofeev, Junior Researcher, Laboratory of Plasma Processes in Metallurgy and Metal Processing, A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Material Science, Russian Academy of Sciences (49, Leninskii pr., Moscow, 119334, Russia). E-mail: adorofeev@imet.ac.ru. Scopus Author ID 57222373498, ResearcherID KOC-6589-2024, RSCI SPIN-code 4987-3835, <https://orcid.org/0000-0003-0624-6944>

Исправления
Erratum

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2026-21-1-136>
EDN UUUQEC



Исправления к статье «Влияние строения фосфор(III)-содержащих олигоэфир(мет)акрилатов на физико-механические свойства, термическую стабильность и механизмы горения отвержденных полимеров»

Б.А. Буравов, А. Аль-Хамзави, Р.Б. Гаджиев, С.А. Орлова, Л.Ю. Донецкова,
С.М. Соломахин, С.В. Борисов, О.С. Фоменко, С.А. Трубачев, А.А. Палецкий,
А.Г. Шмаков, О.И. Тужиков, О.О. Тужиков

Тонкие химические технологии. 2025;20(6):594–611. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-6-594-611>

Страница 595, аффилиация Ali Al-Hamzawi²,

вместо:

² *Al-Qadisiyah, Al-Diwaniyah, 58002 Iraq*

следует читать:

² *University of Al-Qadisiyah, Al-Diwaniyah, 58002 Iraq*

Оригинальная статья может быть найдена: <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-6-594-611>

Отпечатано в МИРЭА – Российском технологическом
университете.

119454, РФ, Москва, пр-т Вернадского, д. 78.

Подписано в печать 26.02.2026.

Формат 60×90/8. Печать цифровая. Уч.-изд. листов 17.

Тираж 50 экз. Заказ № 3822.

Printed in MIREA – Russian Technological
University.

78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russian Federation.

Signed to print on February 26, 2026.

Format 60×90/8. Digital print. C.p.l. 17.

50 copies. Order no. 3822.

Подписку на печатную версию журнала

Тонкие химические технологии = Fine Chemical Technologies

можно оформить через ООО «Агентство «Книга-Сервис»,

www.akc.ru. Подписной индекс: **36924**.

Subscription to the

Tonkie Khimicheskie Tekhnologii = Fine Chemical Technologies

printed version can be made through the *Kniga-Servis* Agency,

www.akc.ru. Subscription index: **36924**.

