

ISSN 1998-2836 (Print)
ISSN 2313-6049 (Online)

**Журнал Сибирского
федерального университета
Химия**

**Journal of Siberian
Federal University
Chemistry**

2024 17 (3)

ISSN 1998-2836 (Print)
ISSN 2313-6049 (Online)

2024 17(3)

Издание индексируется Scopus (Elsevier), Emerging Sources Citation Index (WoS, Clarivate Analytics), Российским индексом научного цитирования (НЭБ), представлено в международных и российских информационных базах: Chemical Abstracts, Ulrich's periodicals directory, ProQuest, EBSCO (США), Google Scholar, КиберЛенинка. Включено в список Высшей аттестационной комиссии «Рецензируемые научные издания, входящие в международные реферативные базы данных и системы цитирования».

Журнал Сибирского федерального университета Химия

Journal of Siberian Federal University Chemistry

Журнал Сибирского федерального университета. Химия.
Journal of Siberian Federal University. Chemistry.

Учредитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет» (СФУ)

Главный редактор: *Б.Н. Кузнецов*. Редактор *А.В. Прохоренко*.
Корректор *Т.Е. Бастрыгина*. Компьютерная верстка *Е.В. Гревцовой*

№ 3. 26.09.2024. Индекс: 42329. Тираж: 1000 экз.

Свободная цена

Адрес редакции и издательства: 660041 г. Красноярск, пр. Свободный, 79, оф. 32-03.

Отпечатано в типографии Издательства БИК СФУ
660041 г. Красноярск, пр. Свободный, 82а.

*Свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 77-28726 от 29.06.2007 г.,
выданное Федеральной службой по надзору в сфере массовых коммуникаций,
связи и охраны культурного наследия.*

<http://journal.sfu-kras.ru>

Подписано в печать 14.09.2024. Формат 60x90/8. Усл. печ. л. 13,5.

Уч.-изд. л. 13,0. Бумага тип. Печать офсетная. Тираж 1000 экз. Заказ № 21018.

Возрастная маркировка в соответствии с Федеральным законом № 436-ФЗ: 16+

CHIEF EDITOR

Boris N. Kuznetsov, Doctor of Chemistry, Professor. Head of Scientific Direction of Federal Research Center “Krasnoyarsk Science Center SB RAS”. Professor of Siberian Federal University

EDITORIAL BOARD

- N.V. Chesnokov, Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, FRC KSC SB RAS, Krasnoyarsk, Russia;
- L.K. Altunina, Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Tomsk, Russia;
- N.G. Bazarnova, Altai State University, Barnaul, Russia;
- V.M. Denisov, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia;
- S.V. Kachin, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia;
- S.D. Kirik, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia;
- A.B. Lavrenov, Center of New Chemical Technologies, FRS BIC SB RAS, Omsk, Russia;
- V.A. Likholobov, Federal Research Center “Boreskov Institute of Catalysis” SB RAS, Novosibirsk, Russia;
- A.I. Rubaylo, Institute Chemistry and Chemical Technology SB RAS, FRC KSC SB RAS, Krasnoyarsk, Russia;
- T.V. Ryazanova, Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsk, Russia;
- V.A. Sobyenin, Federal Research Center “Boreskov Institute of Catalysis” SB RAS, Novosibirsk, Russia;
- V.E. Tarabanko, Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, FRC KSC SB RAS, Krasnoyarsk, Russia;
- V.E. Agabekov, Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus;
- O.P. Taran, Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, FRC KSC SB RAS, Krasnoyarsk, Russia;
- Vicente L. Cebolla, Instituto de Carboquímica, Spain;
- K.M. Neyman, Universitat de Barcelona, Spain;
- Celzard Alain, University of Lorraine, Institut Jean Lamour Nancy, Lorraine, France.

CONTENTS

| | |
|---|-----|
| Vladislav V. Norin, Sergey I. Galanov, Aleksey S. Knyazev, Maxim T. Kuznetsov, Tatyana A. Gil, Konstantin V. Fedotov, Aleksandr V. Sulimov and Andrey V. Kleymenov Optimization of the Composition of Cobalt Catalyst in the Process of Producing Propylpropionate from Ethylene..... | 329 |
| Galina V. Akimochkina, Elena V. Fomenko, Nataliia P. Fadeeva, Ivan A. Kharchenko, Iliia I. Ryzhkov, Mikhail V. Pavlov, Viacheslav F. Pavlov and Aleksandr G. Anshits High Strength Porous Ceramics Based on Disperse Microspheres of Fly Ash and Pearlite | 339 |
| Lubov N. Studenikina, Pavel N. Savvin, Aleksander A. Melnikov and Svetlana Yu. Domareva Water-Soluble Composite Materials Based on Polyvinyl Alcohol of Various Degrees of Hydrolysis and Polysaccharides of Various Nature | 350 |
| Vladislav A. Ionin, Valentin V. Sychev, Valentina S. Borovkova, Anatoly M. Zhizhaev, Olga Yu. Fetisova, Oxana P. Taran and Boris N. Kuznetsov Synthesis of Rigid Foams Based on Pine Bark Tannins (<i>Pinus Sylvestris</i>)..... | 362 |
| Evgeniy N. Egorov, Sergei I. Sandalov, Nikolay I. Kol'tsov and Vasilii D. Voronchikhin Study of the Effect of Polymeric Microspheres On the Properties of Oil and Petrol Resistant Rubber | 376 |
| Maxim N. Likhatski, Roman V. Borisov, Maxim Yu. Flerko, Anastasiya D. Ivaneeva, Denis V. Karpov, Evgeny V. Tomashevich, Anton A. Karacharov, Anatoly M. Zhizhaev Some Electrochemical Reactivity Features of a Series of Synthetic Valleriites and Valleriite-Based Ni-containing Composite. Part I: Materials Synthesis and Characterization..... | 383 |
| Alsu M. Minzagirova, Yulia Yu. Borisova, Aidar T. Gubaidullin, Mansur F. Galikhanov, Alina F. Saifina, Makhmut R. Yakubov, Dmitry N. Borisov Composites Based on Polyurethane and Modified Petroleum Asphaltenes | 395 |
| Nadezhda M. Mikova, Ivan P. Ivanov, Anatoliy M. Zhizhaev and Boris N. Kuznetsov The Effect of Thermal-Alkaline Activation of Larch Bark with NaOH on the Structure and Sorption Properties of the Obtained Active Carbons..... | 407 |
| Anton A. Vosmerikov, Ludmila N. Vosmerikova, Yakov E. Barbashin and Alexander V. Vosmerikov Study of the Impact of Post-Synthetic Treatment on the Physicochemical and Catalytic Properties of Zeolite in the Propane-to-Olefin Transformation Process | 419 |
| Dmitriy V. Zimonin, Nikolay D. Kuzin, Anna I. Lykova, Diana A. Masharova, Galina V. Burmakina Optimization of the Process of Electrochemical Conversion of Levulinic Acid to Valeric Acid on a Lead Electrode in Acetonitrile | 429 |
| Andrey V. Minakov, Alexander L. Neverov, Maxim I. Pryazhnikov and Angelica D. Skorobogatova Colloidal Stability of Guar-Based Hydraulic Fracturing Gels with the Addition of Nanoparticle..... | 438 |
| Vladimir A. Levdansky, Timur Yu. Ivanenko and Alexander V. Levdansky Sulfation of Allobetulin with Sulfamic Acid in N, N-dimethylformamide and 1,4-dioxane | 448 |
| Lyudmila S. Kocheva, Alexander P. Voznyakovskii, Anatoly P. Karmanov, Natalya G. Rachkova, Nikolai I. Bogdanovich and Valery A. Demin Characteristics and Adsorption Properties of Carbon Nanomaterials, Obtained by Self-Propagating High-Temperature Synthesis | 457 |
| Natalya V. Garyntseva, Elena V. Gnidan, Svetlana A. Novikova, Sergey A. Vorob'ev, Valentina S. Borovkova, Boris N. Kuznetsov Properties of Xylan-Alginate Composites Reinforced with Ultrasound-Activated Birch Cellulose..... | 469 |
| Anatoly N. Boyandin, Eugenia N. Tyulkina, Anna A. Sukhanova and Natalya L. Ertiletskaya Reaction of Esters with Thionyl Chloride Catalyzed by Zinc Halides | 482 |

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|-----|
| В. В. Норин, С. И. Галанов, А. С. Князев, М. Т. Кузнецов, Т. А. Гиль, К. В. Федотов, А. В. Сулимов, А. В. Клейменов Влияние промоторов на активность и селективность катализаторов на основе карбонила кобальта в процессе получения пропилпропионата из этилена..... | 329 |
| Г. В. Акимочкина, Е. В. Фоменко, Н. П. Фадеева, И. А. Харченко, И. И. Рыжков, М. В. Павлов, В. Ф. Павлов, А. Г. Аншиц Высокопрочная пористая керамика на основе дисперсных микросфер летучих зол и перлита | 339 |
| Л. Н. Студеникина, П. Н. Саввин, А. А. Мельников, С. Ю. Домарева Водорастворимые композитные материалы на основе поливинилового спирта различной степени гидролиза и полисахаридов различной природы..... | 350 |
| В. А. Ионин, В. В. Сычев, В. С. Боровкова, А. М. Жижаев, О. Ю. Фетисова, О. П. Таран, Б. Н. Кузнецов Синтез твердых пен на основе таннинов коры сосны (<i>Pinus Sylvestris</i>)..... | 362 |
| Е. Н. Егоров, С. И. Сандалов, Н. И. Кольцов, В. Д. Ворончихин Исследование влияния полимерных микросфер на свойства маслобензостойкой резины | 376 |
| М. Н. Лихацкий, Р. В. Борисов, М. Ю. Флерко, А. Д. Иванеева, Д. В. Карпов, Е. В. Томашевич, А. А. Карачаров, А. М. Жижаев Особенности электрохимического поведения синтетических валлеринитов, модифицированных никелем. Часть 1: получение, состав и структура материалов | 383 |
| А. М. Минзагирова, Ю. Ю. Борисова, А. Т. Губайдуллин, М. Ф. Галиханов, А. Ф. Сайфина, М. Р. Якубов, Д. Н. Борисов Композиты на основе полиуретана и модифицированных нефтяных асфальтенов..... | 395 |
| Н. М. Микова, И. П. Иванов, А. М. Жижаев, Б. Н. Кузнецов Влияние термощелочной активации NaOH коры лиственницы на структуру и сорбционные свойства полученных активных углей..... | 407 |
| А. А. Восмерилов, Л. Н. Восмерикова, Я. Е. Барбашин, А. В. Восмерилов Исследование влияния постсинтетических обработок цеолита на его физико-химические и каталитические свойства в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды | 419 |
| Д. В. Зимонин, Н. Д. Кузин, А. И. Лыкова, Д. А. Машарова, Г. В. Бурмакина Оптимизация процесса электрохимической конверсии левулиновой кислоты в валериановую кислоту на свинцовом электроде | 429 |
| А. В. Минаков, А. Л. Неверов, М. И. Пряжников, А. Д. Скоробогатова Коллоидная устойчивость гелей гидроразрыва пласта на основе гуара с добавкой наночастиц | 438 |
| В. А. Левданский, Т. Ю. Иваненко, А. В. Левданский Сульфатирование аллобетулина сульфаминовой кислотой в N, N-диметилформамиде и 1,4-диоксане | 448 |
| Л. С. Кочева, А. П. Возняковский, А. П. Карманов, Н. Г. Рачкова, Н. И. Богданович, В. А. Демин Характеристика и адсорбционные свойства углеродных наноматериалов, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза..... | 457 |
| Н. В. Гарынцева, Е. В. Гнидан, С. А. Новикова, С. А. Воробьев, В. С. Боровкова, Б. Н. Кузнецов Свойства ксилан-альгинатных композитов, армированных целлюлозой березы, активированной ультразвуком..... | 469 |
| А. Н. Бояндин, Е. Н. Тюлькина, А. А. Суханова, Н. Л. Ертилецкая Взаимодействие сложных эфиров с хлористым тиоилом, катализируемое галогенидами цинка..... | 482 |

EDN: KNAGBV

УДК 547

Optimization of the Composition of Cobalt Catalyst in the Process of Producing Propylpropionate from Ethylene

Vladislav V. Norin^{a*}, Sergey I. Galanov^a,
Aleksey S. Knyazev^a, Maxim T. Kuznetsov^a,
Tatyana A. Gil^a, Konstantin V. Fedotov^b,
Aleksandr V. Sulimov^b and Andrey V. Kleymenov^c

^aNational Research Tomsk State University
Tomsk, Russian Federation

^bLLC «Gazpromneft – Industrial Innovations»
Saint-Petersburg, Russian Federation

^cPJSC «Gazpromneft»
Saint-Petersburg, Russian Federation

Received 26.05.2024, received in revised form 24.07.2024, accepted 01.08.2024

Abstract. This paper presents a study aimed at optimizing the composition of a $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: promoter catalytic complex for the ethylene carboalkoxylation reaction in order to maximize the yield and purity of propyl propionate. The following promoters were used: pyridine, dimethylaniline, triethylamine and dimethylaminopyridine. It was found that pyridine and dimethylaminopyridine have the highest catalytic activity. The use of these promoters makes it possible to achieve ethylene conversion of up to 97 % with selectivity for the target product equal to 95 % for pyridine and 90 % for dimethylaminopyridine. It was also found that for the catalytic system $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: pyridine the addition of hydrogen to the reaction stock leads to an increase in the target product yield, while for the catalytic system $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: dimethylaminopyridine, this activity leads to the opposite effect. In addition, the optimal ratio of the catalytic system $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: dimethylaminopyridine was determined to be 14:1. This ratio allows achieving a conversion of 94 % and selectivity for propyl propionate of 93 %.

Ключевые слова: ethylene, propylpropionate, carboalkoxylation, cobalt carbonyl, dimethylaminopyridine.

Citation: Norin V. V., Galanov S. I., Knyazev A. S., Kuznetsov M. T., Gil T. A., Fedotov K. V., Sulimov A. V., Kleymenov A. V. Optimization of the composition of cobalt catalyst in the process of producing propylpropionate from ethylene. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2024, 17(3), 329–338. EDN: KNAGBV



© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: vnorin@ect-center.com

Влияние промоторов на активность и селективность катализаторов на основе карбонила кобальта в процессе получения пропилпропионата из этилена

В. В. Норин^{а*}, С. И. Галанов^а,
А. С. Князев^а, М. Т. Кузнецов^а, Т. А. Гиль^а,
К. В. Федотов^б, А. В. Сулимов^б, А. В. Клейменов^в

^аНациональный исследовательский
Томский государственный университет
Российская Федерация, Томск

^бООО «Газпромнефть – Промышленные инновации»
Российская Федерация, Санкт-Петербург

^вПАО «Газпром нефть»
Российская Федерация, Санкт-Петербург

Аннотация. В данной работе представлено исследование, направленное на оптимизацию состава каталитического комплекса на основе $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: промотор для реакции карбоалкокислирования этилена с целью максимизации выхода и чистоты пропилпропионата. В качестве промоторов были использованы: пиридин, диметиланилин, триэтиламин и диметиламинопиридин. Выявлено, что наилучшей каталитической активностью обладают каталитические комплексы на основе пиридина и диметиламинопиридина. Использование данных промоторов позволяет достигнуть 97 % конверсии этилена при селективности по целевому продукту – 95 и 90 % для пиридина и диметиламинопиридина соответственно. Установлено, что для каталитического комплекса $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: пиридин добавление водорода в реакционную среду приводит к увеличению выхода целевого продукта, в то время как для комплекса $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: диметиламинопиридин наблюдается обратный эффект. Кроме того, было определено оптимальное соотношение для каталитического комплекса $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: диметиламинопиридин, которое составляет 14:1, что позволяет достигнуть конверсии 93 % при селективности по пропилпропионату 94 %.

Ключевые слова: этилен, пропилпропионат, карбоалкокислирование, карбонил кобальта, диметиламинопиридин, лакокрасочная промышленность.

Цитирование: Норин В. В., Галанов С. И., Князев А. С., Кузнецов М. Т., Гиль Т. А., Федотов К. В., Сулимов А. В., Клейменов А. В. Влияние промоторов на активность и селективность катализаторов на основе карбонила кобальта в процессе получения пропилпропионата из этилена. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2024, 17(3). С. 329–338. EDN: KNAGBV

Введение

Лакокрасочная промышленность является одной из наиболее материалозатратных отраслей Российской Федерации (РФ). Основная часть себестоимости продукции лакокрасочной промышленности приходится на сырье. Большая часть компонентов, необходимых в лакокрасочной промышленности, производится на территории РФ. Однако некоторые компоненты, например бутилацетат, импортируются из европейских стран [1]. Это приводит к сильной зависимости лакокрасочной промышленности РФ от поставок из зарубежных стран, что является критичным в связи с текущей геополитической обстановкой в мире. Ввиду этого возникает необходимость в разработке собственных мощностей производства растворителей, отвечающих современным стандартам безопасности.

Наиболее перспективной заменой бутилацетата является пропилпропионат, использующийся в качестве растворителя для нитролаковых композиций [2]. В первую очередь это связано с тем, что пропилпропионат является менее токсичным по сравнению с бутилацетатом [3]. Во-вторых, пропилпропионат может быть получен путем каталитического превращения этилена, содержащегося в крекинг-газе установок каталитического крекинга [4], или этилена, выделяющегося при окискрекинге предельных высших углеводородов [5].

Одними из наиболее распространенных каталитических комплексов для превращения низших олефинов в сложные эфиры являются комплексы на основе палладия. Так, например, в работе [6] для получения сложных эфиров был использован каталитический комплекс на основе хлористого палладия, о-дихлорбензола и трифенилфосфина. Использование данного комплекса позволило получить сложные эфиры монокарбоновых кислот с выходом более 96 %. В работе [7] в качестве катализатора были использованы соли палладия с фосфинами. Аналогичный подход к синтезу сложных эфиров был использован в работе [8], где в качестве катализатора использовались гомогенные комплексы палладия $V_3PdCl_2-10MX_2$. Однако основным недостатком такого палладиевого комплекса является сложность регенерации фосфина, что приводит к высоким экономическим затратам.

Китайские исследователи предлагают использовать каталитическую систему $PdCl_2-SnCl_2$, нанесенную на фосфиновый сополимер, для синтеза сложных эфиров [9]. Подобная система обладает большей активностью, что позволяет повысить селективность по целевому линейному сложному эфиру до 90 %. Десперунс и Алпер предлагают через смесь хлорида палладия, метанола и бензола или толуола барботировать окись углерода с добавлением концентрированной соляной кислоты, с последующим добавлением хлорида меди, соблюдая мольное соотношение $CuCl_2/PdCl_2$, равным 5+10/1 [10]. Однако использование соляной кислоты влечет коррозию оборудования, что ускоряет износ аппаратов и сокращает время межремонтной работы. В результате издержки на производство сложных эфиров возрастают. Кадзимото Хироиси и др. предлагают проводить получение сложных эфиров с помощью хлорида палладия или его комплексных солей, а в качестве промоторов использовать трифенилфосфин в расчете 2–20 молей на моль палладия и с концентрацией метанола в сырье ниже 10 % об. [11]. Такая каталитическая система снижает коррозионное воздействие на аппараты, а также позволяет получать метиловые эфиры с соотношением нормального и разветвленного строения, равным 1:1.3.

На сегодняшний день установлено, что катализаторы, требуемые для карбонилирования, получаются при использовании палладия совместно с другими определенными металлами

[12]. Это приводит к ряду проблем, связанных с регенерацией катализаторов, а следовательно, к увеличению себестоимости выпускаемой продукции. Часть данных проблем может быть решена за счет использования каталитических комплексов на основе кобальта. Так, например, в работе [13] было показано, что каталитические комплексы на основе $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ и таких промоторов, как фенантролин и 4-N, N-диметиламинопиридин, позволяют синтезировать пропилпропионат из этилена с селективностью по целевому компоненту до 96 % при температурах до 130 °С. Однако оптимизация соотношения $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ и промоторов не была подробно изучена в данной статье. Таким образом, целью настоящей работы является определение оптимального соотношения $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: промотор для максимизации выхода и селективности по пропилпропионату в реакции карбоалкокислирования этилена.

Новизна данной работы заключается, во-первых, в подборе промотора для каталитической системы $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: промотор. Во-вторых, в оптимизации соотношения $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: промотор для максимизации выхода и селективности по пропилпропионату в реакции карбоалкокислирования этилена. Это позволит снизить операционные затраты на производство пропилпропионата, а также существенно снизить зависимость лакокрасочной промышленности РФ от импорта растворителей из зарубежных стран.

Материалы и методы исследования

Реагенты, участвующие в качестве промоторов: П (пиридин), ДМА (диметиланилин), ТЭА (триэтиламин) и ДМАП (диметиламинопиридин), были использованы без предварительной подготовки со степенью чистоты ЧДА. Растворитель пропанол-1, использовался с маркировкой ХЧ – вода не более 0,1 %. Входной контроль (подготовка) осуществлялся по стандартным методикам: газовая хроматография на наличие примесей по методике, описанной ниже, титрование по Фишеру на определение воды. Синтез октакарбонилдикообальта $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ выполнен по методике [14].

Анализ состава смесей проводили методом газожидкостной хроматографии с использованием хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2» с пламенно-ионизационным детектором, колонкой капиллярной DB-Wax, 30 м×0.25 мм; при программировании температуры следующим образом: изотерма 40 °С в течение 5 мин, далее нагрев 2 °С/мин до 90 °С; изотерма 90 °С – 5 мин; нагрев 20 °С/мин до 220 °С, изотерма 220 °С – 5 мин, при температуре испарителя 200 °С и детектора 250 °С, газ-носитель – азот марки «А». Анализ жидких продуктов проводили в присутствии внутреннего стандарта – пропилпропионат CAS: 106–36–5 112267–100ML.

В реактор последовательно загружали растворитель – пропанол-1, компоненты каталитической системы – $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ и лиганд пропорционально загрузкам. Реактор герметизировали и продували инертным газом для вытеснения кислорода воздуха, после этого продували смесью «окись углерода-этилен». Затем включали перемешивание (1000 об/мин) и в реактор подавали смесь «окись углерода-этилен», таким образом, что парциальное давление этилена составляло 1.0–1.6 МПа, окиси углерода – 5.0–7.0 МПа (для опытов с водородом его парциальное давление составляло 0.1–1.0 МПа). Отбирали газовую пробу на ГХ-анализ, далее выводили давление на 8.0 МПа и осуществляли нагрев. Процесс проводили при температуре 140 °С в течение 15 мин. После завершения реакции выключали нагрев реактора, остужали реакционную

массу до первоначальной температуры, снимая показания манометра. Затем осуществляли разгерметизацию реактора, отбирали газовую и жидкую пробы для ГХ-анализа и проводили выделение пропилпропионата.

Для определения параметров работы катализаторного комплекса использовался параметр «число оборотов» (TOF), который характеризует максимальное количество молекул продукта, образовавшегося в единицу времени на одном активном центре (на одной молекуле) катализатора. Для расчета TOF использовалась формула 1:

$$\text{TOF} = \frac{n_{\text{прореагировавшего этилена}}}{n_{\text{катализатора}} \cdot t_{\text{реакции}}}, \quad (1)$$

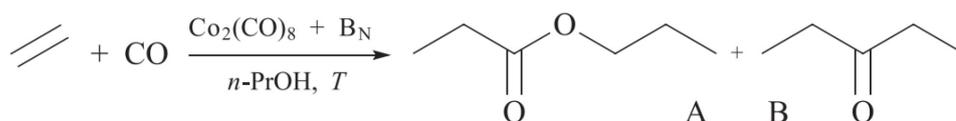
где n – количество вещества, моль; $t_{\text{реакции}}$ – время протекания реакции, ч.

Формула 1 была преобразована в формулу 2, поскольку оценивалось время полупревращения (t^*), а отношение $R = \text{этилен/кобальт}$ было постоянным:

$$\text{TOF} = \frac{R}{2t^*}. \quad (2)$$

Результаты и их обсуждение

В процессе карбоалкоксилирования этилена при использовании *n*-пропанола в качестве реакционной среды основным продуктом, как правило, является пропилпропионат (А) и кетон (В) [15]:



Из литературных данных известно, что ускорение реакции карбоалкоксилирования достигается при использовании модифицирующих добавок, в основном азотистых оснований [16]. Ввиду этого было проведено сравнение эффективности использования промоторов: П, ДМА, ТЭА и ДМАП для синтеза пропилпропионата из этилена в присутствии $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ при одинаковых технологических условиях. Эффективность использования промоторов определялась по времени полупревращения, так как данный параметр позволяет характеризовать каталитическую систему в схожих условиях и достаточно высоких парциальных давлениях этилена и монооксида углерода.

На рис. 1 представлена зависимость давления газообразных компонентов в реакторе от времени проведения реакции для различных промоторов.

Видно, что наибольшая скорость реакции превращения этилена в пропилпропионат достигается за счет использования в качестве промотора П и ДМАП. Кроме того, использование данных промоторов позволяет достигнуть 97 % конверсии этилена при селективности по целевому продукту 95 и 90 % для П и ДМАП соответственно. В то же время ТЭА и ДМА позволяют достигнуть 31 и 27 % конверсии соответственно, при селективности по целевому продукту 40 и 37 % соответственно (табл. 1). Ввиду этого можно сделать вывод о том, что наибольшей эффективностью среди исследованных промоторов при синтезе пропилпропионата из этилена обладают П и ДМАП.

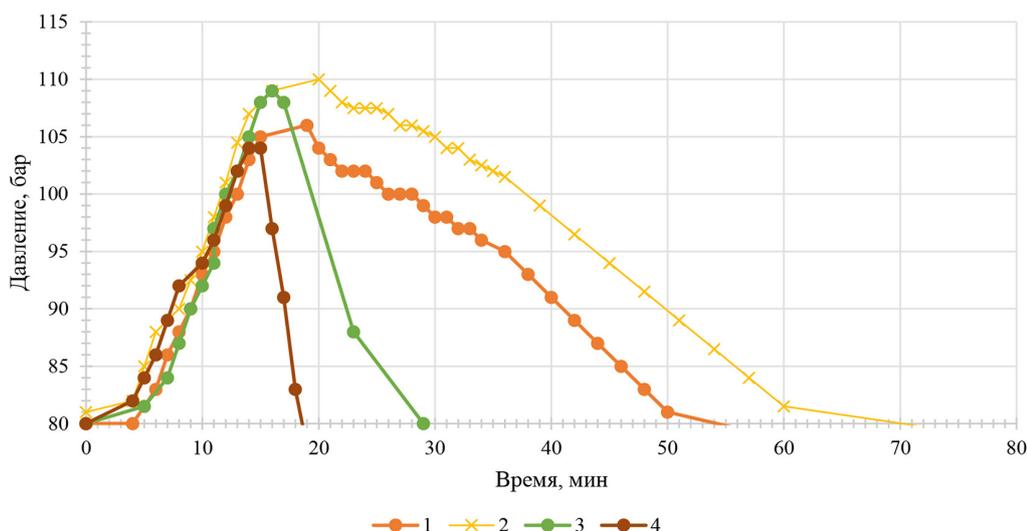


Рис. 1. Зависимость давления газообразных компонентов в реакторе от времени проведения реакции для промоторов: 1 – диметиланилин; 2 – триэтиламин; 3 – диметиламинопиридин; 4 – пиридин

Fig. 1. Dependence of the pressure of gaseous components in the reactor on the reaction time for promoters: 1 – dimethylaniline; 2 – triethylamine; 3 – dimethylaminopyridine; 4 – pyridine

Таблица 1. Влияние химической природы промоторов на активность каталитического комплекса

Table 1. Influence of the chemical nature of promoters on the activity of the catalytic complex

| Промотор | Масса $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, г | Со: промотор, мол | Селективность, % | | Время полупревращения, мин | TOF, ч^{-1} |
|----------|--------------------------------------|-------------------|------------------|------|----------------------------|----------------------|
| | | | пропилпропионат | ДЭК | | |
| ДМА | 6.2 | 2.1 | 37.0 | 63.0 | 54.5 | 18.9 |
| ТЭА | 6.2 | 2.1 | 40.0 | 60.0 | 70.5 | 13.5 |
| ДМАП | 6.2 | 21.1 | 90.0 | 10.0 | 29.0 | 33.3 |
| П | 6.2 | 0.2 | 95.0 | 5.0 | 18.5 | 56.4 |

Таблица 2. Влияние водорода на конверсию этилена и селективность в реакции карбоалкоксилирования

Table 2. Effect of hydrogen on ethylene conversion and selectivity in the carboalkoxylation reaction

| Промотор | Со: промотор, мол. | Конверсия C_2H_4 , % | Селективность, % | | Время полупревращения, мин |
|------------------------|--------------------|--------------------------------------|------------------|------|----------------------------|
| | | | пропилпропионат | ДЭК | |
| ДМАП | 8.4 | 80.0 | 87.0 | 13.0 | 29.0 |
| ДМАП (+ H_2) | 8.4 | 97.0 | 70.0 | 30.0 | 12.6 |
| П | 0.2 | 96.8 | 95.00 | 5.00 | 18.5 |
| П (+ H_2) | 0.2 | 97.7 | 99.00 | 1.00 | 16.5 |

Проведено исследование влияния водорода на степень конверсии и селективность процесса синтеза пропилпропионата из этилена в присутствии каталитических комплексов $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: ДМАП и $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: П. Результаты эксперимента представлены в табл. 2.

Добавление водорода в количестве 5 % об. в реакционную среду с каталитическим комплексом на основе $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: ДМАП повышает степень конверсии этилена за счет синтеза побочного продукта (диэтилкетона), что приводит к снижению селективности процесса с 87 до 70 %. Таким образом, можно сделать вывод о том, что водород негативно влияет на превращение этилена в пропилпропионат в случае использования каталитического комплекса на основе $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ и ДМАП. В то же время добавление водорода в реакционную среду с каталитическим комплексом на основе $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: П позволяет не только повысить селективность процесса по целевому продукту, но и несколько увеличить степень конверсии этилена.

Несмотря на то, что каталитический комплекс на основе П обладает большей активностью по сравнению с каталитическим комплексом на основе ДМАП и позволяет получать более чистый пропилпропионат, его использование для промышленного получения пропилпропионата экономически нецелесообразно. Это связано с тем, что П с пропилпропионатом образуют сложноразделимую смесь веществ, что приводит к высоким энергетическим затратам в процессе выделения целевого продукта из реакционной смеси. При этом выделение пропилпропионата из смеси с ДМАП характеризуется значительно низким потреблением энергии, что делает его более выгодным с экономической точки зрения промотором.

Для определения наиболее оптимального соотношения $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: ДМАП был проведен ряд экспериментов с различным мольным соотношением. Мольное соотношение $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: ДМАП изменялось в диапазоне от 2:1 до 21:1. Результаты экспериментов представлены на рис. 2 и 3.

Из рис. 2 видно, что при увеличении соотношения $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: ДМАП степень конверсии этилена увеличивается и достигает максимума (97 %) при мольном соотношении 21:1. При этом селективность по целевому компоненту постоянна в независимости от соотношения промотора – около 93 % (рис. 3).

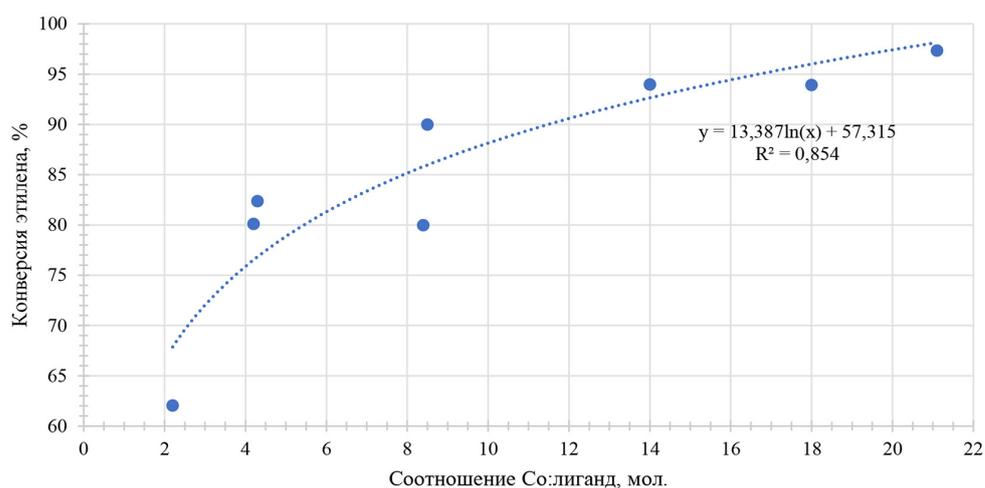


Рис. 2. Зависимость степени конверсии этилена от соотношения $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: диметиламинопиридин

Fig. 2. Dependence of the degree of ethylene conversion on the $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: dimethylaminopyridine ratio

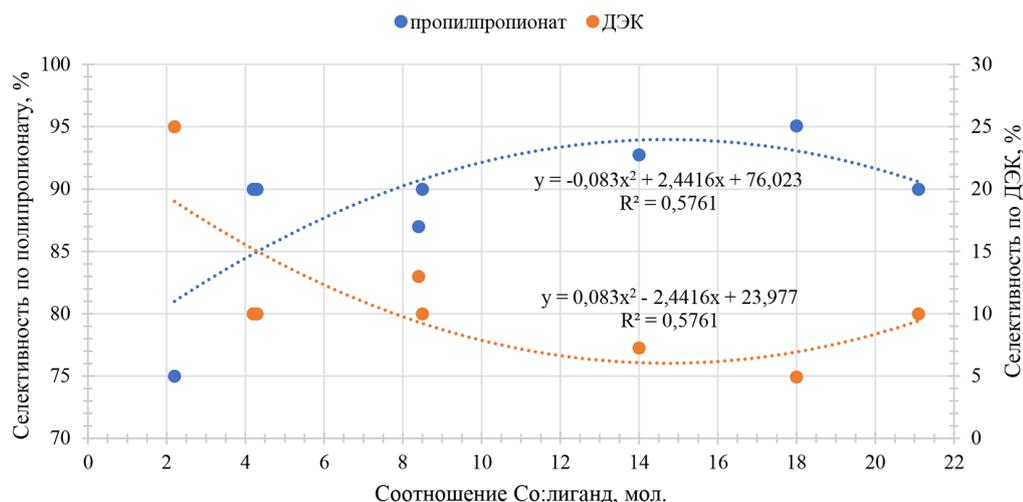


Рис. 3. Зависимость селективности целевого и побочного продуктов от соотношения $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: диметиламинопиридин

Fig. 3. Dependence of the selectivity of the target and by-products on the ratio of $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: dimethylaminopyridine

Таблица 3. Оптимизация состава катализатора в реакции карбоалкоксилирования

Table 3. Optimization of catalyst composition in the carboalkoxylation reaction

| Промотор | Соотношение Со:лиганд, мол. | Соотношение C_2H_4 : $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ | Время полупревращения, мин | TOF, ч^{-1} |
|----------|-----------------------------|---|----------------------------|----------------------|
| ДМАП | 2.2 | 27.91 | 40.0 | 20.93 |
| ДМАП | 4.2 | 35.15 | 36.0 | 29.29 |
| ДМАП | 4.3 | 32.18 | 41.5 | 23.26 |
| ДМАП | 21.1 | 34.02 | 29.0 | 35.20 |

Также следует отметить, что скорость реакции превращения этилена в пропилюпропионат является наибольшей при мольном соотношении $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: ДМАП, равном 21:1 (табл. 3). Наиболее оптимальным соотношением $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: ДМАП является 14:1, так как позволяет достигнуть 93 % селективности процесса по пропилюпропионату при удовлетворительном выходе целевого продукта.

Используемые азотсодержащие промоторы по своим свойствам схожи с фосфорсодержащими промоторами, которые используются в промышленности в технологии оксосинтеза, т.е. стабилизируют карбонил кобальта с образованием стабильных комплексов, что позволяет проводить синтез при более низких парциальных давлениях СО. Так синтез с использованием карбонила кобальта, во избежание его разложения, проводится при давлении 300 атм, а промотируемые кобальтовые катализаторы эксплуатируются при давлениях 80–130 атм. Введение свободного водорода способствует более быстрому образованию протонированного комплекса. В случае использования чистого н-пропанола без введения в системы свободного водорода, донором протона является только спирт. В зависимости от строения

промоторов они характеризуются различной плотностью электронов. Это, в свою очередь, приводит к различной координации образующегося при взаимодействии с карбонилем кобальта комплекса, тем самым снижая стерические затруднения отщепления и присоединения молекулы СО и протона.

Учитывая представленные выше результаты, можно сделать вывод о том, что наиболее эффективным промотором для реакции карбоалкоксилирования этилена в пропилпропионат является ДМАП. В первую очередь это связано с тем, что он обладает наибольшей активностью при наименьшем его содержании, а также позволяет минимизировать выход побочных продуктов. Кроме того, использование ДМАП, по сравнению с П, позволяет существенно снизить потери промотора при выделении пропилпропионата из реакционной массы. Это, в свою очередь, приводит к снижению операционных затрат на получение пропилпропионата как за счет снижения расхода свежего промотора, так и за счет сокращения энергопотребления при выделении товарного пропилпропионата.

Выводы

В реакции карбоалкоксилирования этилена каталитические системы $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: П и $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: ДМАП обладают наибольшей активностью. Определено оптимальное мольное соотношение $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: ДМАП, которое составляет 14:1. Выявлено, что добавление водорода в реакционную смесь в процессе карбоалкоксилирования этилена в присутствии каталитического комплекса $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: ДМАП приводит к увеличению количества побочного продукта в реакционной массе. В то время как добавление водорода в присутствии каталитического комплекса $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: П приводит, наоборот, к увеличению селективности по целевому продукту при почти неизменной степени конверсии. Результаты данной работы могут быть использованы при проектировании опытно-промышленной установки производства пропилпропионата.

Список литературы / References

- [1] Ялунина Е.Н., Пиминова П. Д. Проблемы и направления повышения конкурентоспособности отечественного производства красок, лаков, эмалей и аналогичных материалов в условиях санкционных ограничений. *Вестник Академии знаний*, 2022, 53(6), 296–300 [Yalunina E. N., Piminova P. D. Problems and directions of increasing the competitiveness of domestic production of paints, varnishes, enamels and similar materials under the conditions of sanctions restrictions. *Bulletin of the Academy of Knowledge*, 2022, 6(53), 296–300 (In Rus.)]
- [2] Брунштейн Б.А., Клименко В. Л., Цыркин Е. Б. *Производство спиртов из нефтяного и газового сырья*. Л.: Недра, 1964. 200 с. [Brunshtein B. A., Klimenko V. L., Tsyarkin E. B. *Production of alcohols from oil and gas raw materials*. Leningrad: Nedra., 1964. 200 p. (In Rus.)]
- [3] Nogueira I.B.R., Faria R. P.V., Rodrigues A. E., Loureiro J. M., Ribeiro A. M. Chromatographic studies of n-Propyl Propionate. Part II: Synthesis in a fixed bed adsorptive reactor, modelling and uncertainties determination. *Computers and Chemical Engineering*, 2019, 128, 164–173.
- [4] Чурилин А.С., Зеленцова Н.И. Методы очистки и выделения этилена из сухих газов каталитического крекинга. *Экспозиция Нефть Газ*, 2013, 26(1), 49–53. [Churilin A. S., Zelentsova N. I. Methods for treatment and ethylene recovery from fluidized catalytic cracking off-gases. *Exposition oil gas*, 2013, 26(1), 49–53. (In Rus.)]

- [5] Gorbunov D.N., Terenina M. V., Kardasheva Y. S., Maksimov A. L., Karakhanov E. A. Oxo Processes Involving Ethylene (a Review). *Petroleum Chemistry*, 2017, 57, 1137–1140.
- [6] Patent 49–4449 JP. Kajimoto Y., Wakamatsu Sh. *Akoxy carbonylation of Olefinic Compounds*. Publ. Date 1975.
- [7] Patent 4450285 US. Woo E., Murray D. *Preparation of esters*. Publ. Date 22.05.1984.
- [8] Patent 5675041 US. Kiss G, Hershkowitz F., Deckman H. W., Matturro M. G., Horvath I. T., Dean A. M., Cook R. A. *Direct hydroformylation of a multi-component synthesis gas containing carbon monoxide, hydrogen, ethylene, and acetylene*. Publ. Date 07.10.1997.
- [9] Цзao В., Ран С., Хен В. Катализируемая нанесенным на фосфиновый сополимер PdCl₂-SnCl₂ система этерификации гексена-1. *Цзюйхуа сюэбао (J. Catal.)*, 1987, 8(3), 286–292. [Zao W., Ran S., Heng W. A system for the esterification of 1-hexene catalyzed by a phosphine copolymer PdCl₂-SnCl₂. *Cuihua syuebao (J. Catal.)*, 1987, 8(3), 286–292 (In Chinese)]
- [10] Despeyroux B., Alper H. The Remarkably Mild, Regiospecific, and Catalytic Homogeneous Hydroesterification of Olefins. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1983. Vol. 415(1), P. 148–151.
- [11] Patent 50–17042 JP. Kajimoto Y., Wakamatsu Sh. *Methyl Butirate*. Publ. Date 1975.
- [12] Патент 2702107 С 1 РФ. Хуан Ц. Катализатор карбонилирования и его получение. Оpubл. 04.10.2019. [Patent 2702107 С 1 RU. Huang J. *Carbonylation catalyst and production thereof*. Publ. Date 04.10.2019 (In Rus.)]
- [13] Горбунов Д.Н., Ненашева М.В., Кардашев С.В. Применение азотистых оснований в качестве промоторов реакции карбоалкоксилирования этилена на кобальтовом катализаторе. *Журнал Прикладной Химии*, 2019, 92(8), 985–992 [Gorbunov D.N., Nenasheva M. V., Kardashev S. V. Use of nitrogenous bases as promoters of the reaction of ethylene carboalkoxylation on a cobalt catalyst. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2019, 92(8), 985–992 (In Rus.)]
- [14] Патент 2729231 С 1 РФ. Соколов Б.Г., Боярский В.П., Норин В.В., Галанов С.И., Горбин С.И., Мальков В.С., Ямщикова Е.А., Федотов К.В., Мирошкина В.Д., Головачев В.А. *Способ получения октакарбонила дикообальта*. Оpubл. 05.08.2020. [Patent 2729231 С 1 RU. Sokolov B. G., Boiarskii V. P., Norin V. V., Galanov S. I., Gorbin S. I., Malkov V. S., Iamshchikova E. A., Fedotov K. V., Miroshkina V. D., Golovachev V. A. *Method of producing dicobalt octacarbonyl*. Publ. Date 05.08.2020. (In Rus.)]
- [15] Murata K., Matsuda A. Applications of Homogeneous Water-gas Shift Reaction. III. A Further Study of the Hydrocarbonylation. A Highly Selective Formation of Diethyl Ketone from Ethene, CO, and H₂O. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1981, 54(7), 2089–2092.
- [16] Liu Y.-B., Wang Y.-N., Lu H.-M., Liang S., Xu B.-L., Fan Y.-N. Immobilization of Carbonylcobalt Catalyst by Poly(4-vinylpyridine) (P4VP) through N→Co Coordination Bonds: The Promotional Effect of Pyridine and the Reusability of Polymer Catalyst. *Chemistry – An Asian Journal*, 2016, 11(22), 3159–3164.

EDN: BVYFOE

УДК 66.067.124

High Strength Porous Ceramics Based on Disperse Microspheres of Fly Ash and Pearlite

Galina V. Akimochkina^a, Elena V. Fomenko^{*a},
Nataliia P. Fadeeva^{a, b}, Ivan A. Kharchenko^b, Iliia I. Ryzhkov^b,
Mikhail V. Pavlov^c, Viacheslav F. Pavlov^c and Aleksandr G. Anshits^a

^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS*

^b*Institute of Computational Modeling SB RAS*

^c*Institute of Space Technologies, FRC KSC SB RAS
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 24.05.2024, received in revised form 04.07.2024, accepted 30.07.2024

Abstract. New high-strength ceramic materials with improved microstructure have been developed based on a narrow fraction of dispersed microspheres with $d_{av} = 9 \mu\text{m}$ and $d_{99} = 27 \mu\text{m}$, separated from fly ash from pulverized coal combustion, and the perlite fraction with $d_{av} = 14 \mu\text{m}$ and $d_{99} = 49 \mu\text{m}$, obtained by grinding natural raw resources. Determination of the physicochemical characteristics of the resulting materials, including open porosity, acid resistance, liquid permeability, and strength properties, showed that they are promising for use as filtration membranes. The degree of purification during microfiltration of aqueous suspensions was $\sim 100 \%$. The research results can be used to create resource-saving technologies for the integrated processing of large-scale thermal energy waste, purification of liquid and gaseous media in various industries.

Keywords: dispersed microspheres, fly ash, perlite, ceramic materials, filtration membranes.

Acknowledgements. The work was carried out within the framework of the state assignment of ICCT SB RAS (project No. FWES-2021–0013), IST FRC KSC SB RAS (project No. FWES-2021–0029), FRC KSC SB RAS (project No. FWES-2024–0032) using the equipment of the Krasnoyarsk Regional Center for Collective Use of FRC KSC SB RAS.

Citation: Akimochkina G. V., Fomenko E. V., Fadeeva N. P., Kharchenko I. A., Ryzhkov I. I., Pavlov M. V., Pavlov V. F., Anshits A. G. High strength porous ceramics based on disperse microspheres of fly ash and perlite. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2024, 17(3), 339–349. EDN: BVYFOE



© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: fom@icct.ru

Высокопрочная пористая керамика на основе дисперсных микросфер летучих зол и перлита

Г. В. Акимочкина^а, Е. В. Фоменко^а, Н. П. Фадеева^{а, б}, И. А. Харченко^б,
И. И. Рыжков^б, М. В. Павлов^в, В. Ф. Павлов^в, А. Г. Аншиц^а

^а *Институт химии и химической технологии СО РАН*

^б *Институт вычислительного моделирования СО РАН*

^в *Институт космических технологий ФИЦ КНЦ СО РАН*

Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. На основе узкой фракции дисперсных микросфер с $d_{ср} = 9$ мкм и $d_{99} = 27$ мкм, выделенной из золы-уноса от пылевидного сжигания угля, и фракции перлита с $d_{ср} = 14$ мкм и $d_{99} = 49$ мкм, полученной измельчением природного сырья, получены новые высокопрочные керамические материалы с улучшенной микроструктурой. Определение физико-химических характеристик полученных материалов, включая открытую пористость, кислотостойкость, жидкостную проницаемость, прочностные свойства, показало, что они являются перспективными для применения в качестве фильтрационных мембран. Степень очистки при микрофильтрации водных суспензий составила ~ 100 %. Результаты исследований могут быть использованы при создании ресурсосберегающих технологий комплексной переработки крупнотоннажных отходов тепловой энергетики, очистки жидких и газовых сред в различных отраслях промышленности.

Ключевые слова: дисперсные микросферы, летучая зола, перлит, керамические материалы, фильтрационные мембраны.

Благодарности. Авторы выражают благодарность Мазуровой Е. В. за проведение СЭМ-ЭДС исследований образцов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХХТ СО РАН (проект № FWES-2021–0013), ИКТ ФИЦ КНЦ СО РАН (проект № FWES-2021–0029), ФИЦ КНЦ СО РАН (проект № FWES-2024–0032) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Цитирование: Акимочкина Г. В., Фоменко Е. В., Фадеева Н. П., Харченко И. А., Рыжков И. И., Павлов М. В., Павлов В. Ф., Аншиц А. Г. Высокопрочная пористая керамика на основе дисперсных микросфер летучих зол и перлита. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2024, 17(3). С. 339–349. EDN: BVYFOE

Введение

Тепловые электростанции, вырабатывая энергию в процессе пылевидного сжигания угля, образуют большие объемы зольных отходов и занимают одно из ведущих мест среди загрязнителей по выбросам и размещению техногенных отходов. Основным направлением снижения негативного воздействия деятельности ТЭС на окружающую среду является повышение эффективности улавливания твердых аэрозольных частиц и уровня утилизации зол [1]. Со-

став летучих зол неоднороден и значительно варьируется, поэтому утилизация исходных зол без предварительной классификации традиционно включает крупнотоннажное использование в строительной индустрии, сельском хозяйстве, автодорожном строительстве [2–5]. Для определения областей масштабного применения зол обычно используется простая классификация по макрокомпонентному химическому составу согласно стандарту ASTM C 618, в котором регламентированы два класса летучих зол: класс F (алюмокремнистая) и класса C (высококальциевая). Алюмокремнистые золы можно использовать в качестве пуццолановых добавок к цементам и бетонам, заполнителей в дорожных основаниях, при получении огнеупорных, водо- и кислотостойких материалов. Высококальциевые золы применимы как компонент клинкера и активная добавка при производстве портландцемента, частичный заместитель цемента и добавка в бетонных изделиях, строительных растворах, сухих вяжущих смесях, для нейтрализации кислых почв, стабилизации грунтов [2–5].

Качественное разделение летучих зол на фракции определенного размера и состава [6–8] позволяет превратить крупнотоннажные отходы теплоэнергетики в ценное минеральное сырье техногенного происхождения [9–11]. В частности, при разработке керамических материалов с определенными свойствами в зависимости от предназначения на основе фракций дисперсных микросфер $PM_{2.5}$ высококальциевых летучих зол получены хорошо консолидированные образцы шпинелевой керамики с магнитными свойствами, открытой пористостью 4 %, кажущейся плотностью $3,2 \text{ г/см}^3$, прочностью при сжатии 100 МПа [10]. Из фракций дисперсных микросфер летучих зол алюмокремнистого типа получены керамические пористые подложки для фильтрационных мембран с открытой пористостью 24 %, кажущейся плотностью $1,9 \text{ г/см}^3$, прочностью 159 МПа, степень очистки при микрофильтрации водных суспензий составила ~100 % [11].

Перспективность дисперсных микросфер для получения керамических фильтрационных мембран [12–15] определяется составом зольных частиц, включающим макрокомпоненты SiO_2 и Al_2O_3 , высоким содержанием стеклофазы, морфологией и микроструктурой частиц порошкового образца [16–18]. Основными критериями при получении керамических мембран являются их технические характеристики – пористость, прочность, проницаемость, химическая стойкость и экономические показатели. Использование техногенных отходов позволяет существенно снизить стоимость фильтрационных и мембранно-разделительных материалов на их основе.

Целью данной работы является разработка новых высокопрочных пористых керамических материалов на основе фракций дисперсных микросфер летучих зол алюмокремнистого типа и перлита, перспективных для применения в качестве микрофильтрационных мембран. Выбор исходного сырья обусловлен возможностью использования крупнотоннажных дисперсных отходов и доступностью природных ресурсов для получения композиционных материалов с улучшенной микроструктурой, высокой механической прочностью, термической и химической устойчивостью.

Материалы и методы

Для получения керамических материалов использовали два типа исходного сырья: техногенные отходы от промышленного пылевидного сжигания угля – узкая фракция дисперсных микросфер летучих зол, и доступное природное сырье вулканического происхождения – фракция измельченного перлита. Фракции дисперсных зольных микросфер и измельченного пер-

лита были охарактеризованы распределением частиц по размеру, определены их химический и фазовый составы [6, 7, 19].

Немагнитную узкую фракцию дисперсных микросфер получали в процессе одностадийного аэродинамического разделения золы-уноса от пылевидного сжигания каменного угля с последующей магнитной сепарацией. Аэродинамическое разделение было реализовано на центробежном лабораторном классификаторе 50 АТР (Hosokawa Alpine, Германия). Подробно схема классификатора и принцип его действия изложены в работах [6, 7, 19]. Магнитную сепарацию выполняли в дистиллированной воде с использованием неодимового магнита (NdFeB, F = 24 lb). Для удаления из немагнитной фракции дисперсных микросфер частиц несгоревшего углерода, присутствующего в золах от сжигания угля, образцы отжигали при 815 °С в окислительной атмосфере в течение 1 часа по методике определения зольности [20].

Порошковая фракция перлита <50 мкм получена в результате измельчения частиц природного перлита размером от 0,63 до 0,16 мм в мельнице МЛШ-КМ-1 (г. Лейпциг, Германия) с последующим отсевом на виброприводе (ООО Вибротехник, г. Санкт-Петербург, Россия), использовалось сито с ячейкой 0,05 мм, длительность рассева составляла 30 минут, частота – 70 Гц.

Немагнитная фракция дисперсных микросфер характеризуется узким распределением глобул по размеру (рис. 1а) со следующими характеристиками (мкм): $d_{cp} = 9$, $d_{10} = 2$, $d_{50} = 9$, $d_{90} = 18$, $d_{99} = 27$. На рис. 2а представлен СЭМ-снимок узкой фракции. Большая часть частиц имеют сферическую форму с гладкой поверхностью. Макрокомпонентный состав фракции дисперсных микросфер представлен (мас.%): SiO₂–53,7, Al₂O₃–24,5, Fe₂O₃–7,7, CaO – 4,1, MgO – 0,6, Na₂O – 0,1, K₂O – 2,4. Фазовый состав включает 91 мас.% рентгеноаморфной стеклофазы алюмосиликатного состава, из кристаллических фаз идентифицирован муллит и кварц, на уровне примесей присутствуют гематит и кальцит.

Распределение частиц по размеру для фракции измельченного перлита показано на рис. 1б: $d_{cp} = 14$, $d_{10} = 1$, $d_{50} = 11$, $d_{90} = 33$, $d_{99} = 49$ мкм. СЭМ-снимок фракции перлита приведен на рис. 2б. Частицы представляют собой угловатые конгломераты неправильной формы. Химический состав перлита (мас.%): SiO₂–76,0, Al₂O₃–11,7, K₂O – 6,4, Na₂O – 2,4, Fe₂O₃–1,3, CaO – 1,1. По данным РФА образец перлита является рентгеноаморфным.

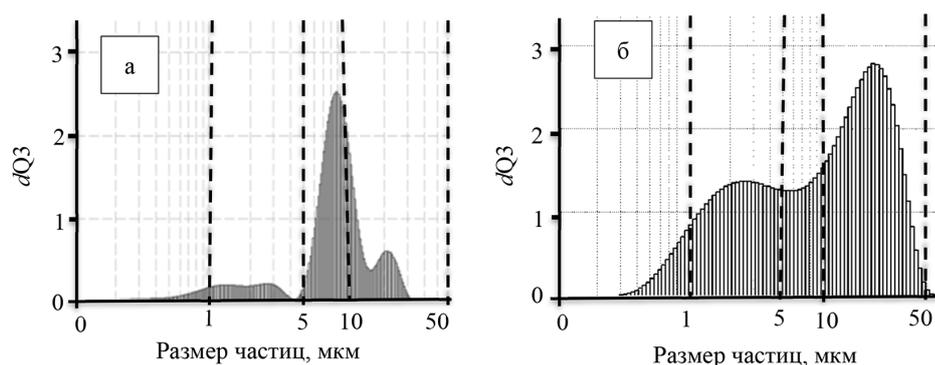


Рис. 1. Распределение частиц по размеру в дифференциальной $dQ3(x)$ форме для фракций дисперсных микросфер (а) и перлита (б)

Fig. 1. Particle size distribution in differential $dQ3(x)$ form for fractions of dispersed microspheres (a) and pearlite (b)

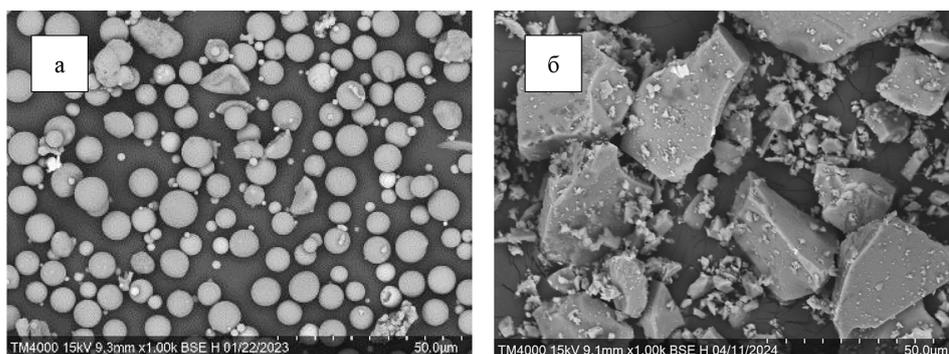


Рис. 2. СЭМ-снимки фракций дисперсных микросфер (а) и перлита (б)

Fig. 2. SEM images of fractions of dispersed microspheres (a) and pearlite (b)

Получение керамических материалов осуществлялось на основе следующих составов исходного сырья: (а) 100 % узкая фракция дисперсных зольных микросфер, (б) 100 % фракция измельченного перлита –0.05 мм, (в) композиция фракций «дисперсные микросферы / перлит» при соотношении компонентов 1:1. Формирование образцов плоских керамических мембран осуществляли методом компактирования порошковых материалов путем холодного статического одноосного прессования с последующим высокотемпературным обжигом [21]. Плоские мембраны диаметром 28 мм и толщиной 4 мм были получены при давлении 40 МПа в закрытой жесткой пресс-форме с добавлением 10 % дистиллированной воды. Перед спеканием в муфеле спрессованные образцы сушили при температуре 115 °С в течение 1 часа для удаления влаги. Обжиг в муфельной печи проводили при температуре 1000 и 1020 °С с выдержкой в течение 2 часов. Выбор данных температур обжига осуществлен после предварительных экспериментов, которые показали, что прокалка трех исследуемых составов при 900 °С не позволяет получить хорошо консолидированные материалы, пригодные для последующего определения их характеристик. После температурной обработки при 1050 °С образцы представляют собой сильно оплавленные монолиты, не представляющие интерес для применения в качестве фильтрационных мембран по причине отсутствия открытой пористости.

Исследования морфологии порошковых образцов и керамических материалов выполняли на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM4000 Plus (Япония) в режиме обратно отраженных электронов при ускоряющих напряжениях 15 и 20 кВ. Химический состав образцов определяли методом СЭМ-ЭДС с применением сканирующего электронного микроскопа TM-4000 (Hitachi, Japan), оснащенного системой микроанализа Quantax 70 с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (ЭДС) Bruker XFlash 430H по методике [22].

Для керамических материалов были определены стандартные характеристики согласно соответствующим ГОСТам [23–26], устанавливающим методики определения, аппаратное оформление и метрологические нормы точности: кажущаяся плотность, открытая пористость, предел прочности при сжатии, кислотостойкость. Кажущаяся плотность (г/см^3) определяется как отношение массы образца (г) к его общему объему (см^3) согласно ГОСТ 7025–91 [23]. Открытая пористость (%) – это отношение объема доступных пор в образце к его общему объему, объем доступных пор определяется путем водонасыщения материала согласно ГОСТ

2409–2014 [24]. Предел прочности при сжатии (МПа) $\sigma_{сж} = F/S$ – напряжение, соответствующее сжимающей нагрузке, при которой происходит разрушение испытуемого образца цилиндрической формы диаметром 10 мм и высотой 15 мм, рассчитывается как отношение разрушающей нагрузки F (Н) к площади поперечного сечения образца S (мм²) согласно ГОСТ 24409–80 [25]; значение F определялось на лабораторном гидравлическом прессе #4350 (Carver, США). Кислотостойкость (%) определяется по отношению массы измельченного керамического изделия после обработки его 20,4 % раствором соляной кислоты при кипячении в течение 1 часа к массе исходного образца согласно ГОСТ 473.1–2023 [26].

Проницаемость плоских керамических мембран измеряли с помощью установки, прокачивающей дистиллированную воду через мембрану под давлением. Исследование пористой структуры образцов проводили на порометре капиллярного потока Porolux 1000 (Porometer, Бельгия). Подробно методика определения проницаемости и принцип действия порометра описаны в работе [11].

Исследование фильтрационных свойств керамических мембран проводили в лабораторной вакуумной установке для фильтрации. Водная суспензия дисперсных микросфер, выделенных из летучей золы, с $d_{ср} = 2,5$ мкм (1 г на 150 мл H₂O) подавалась при атмосферном давлении на исследуемую мембрану, с обратной стороны которой при помощи водоструйного насоса создавалось разрежение.

Результаты и обсуждение

СЭМ-снимки поперечного слома плоских керамических мембран, полученных при 1000 °С из узкой фракции дисперсных зольных микросфер, фракции измельченного перлита –0.05 мм и композиции из этих фракций при соотношении компонентов «дисперсные микросферы / перлит» = 1:1, приведены на рис. 3. Характеристики полученных в этой работе керамических материалов приведены в табл. 1 в сравнении с литературными данными для материалов из подобного сырья [11, 27]. Следует отметить, что при температуре спекания 1000 °С на основе индивидуальных фракций дисперсных микросфер меньшего размера и измельченного перлита получены более прочные керамические материалы (табл. 1, № 1, № 2) с прочностью при сжатии 42 и 209 МПа, соответственно, по сравнению с известными керамиками из аналогичного сырья (табл. 1, № 5, № 6), для которых эти показатели составили 9,5 и 50 МПа. При этом значения открытой пористости заметно уменьшились только в случае зольных фракций – от 40 до 26 %, для измельченного перлита – от 29 до 23 %.

По совокупности характеристик лучшие показатели среди исследуемых материалов достигнуты для композиции на основе фракций «дисперсные микросферы / перлит»: открытая пористость 32 %, прочность 114 МПа (табл. 1, № 3). Наблюдаемое увеличение характерных показателей по сравнению с индивидуальными фракциями (табл. 1, № 1, 2) обусловлено формированием улучшенной микроструктуры композитного керамического материала, сочетающей высокую прочность и пористость. Дисперсные зольные микросферы, располагаясь между частицами перлита, образуют определённый структурный каркас (рис. 3) и отвечают за формирование пористой структуры, прочность которой определяется оплавленными при термообработке агрегатами перлита. Увеличение температуры спекания этой композиции до 1020 °С (табл. 1, № 4) приводит к заметному увеличению прочности, однако пористость при этом снижается. Кислотостойкость керамических мембран, полученных при 1000 °С, составляет 98 %.

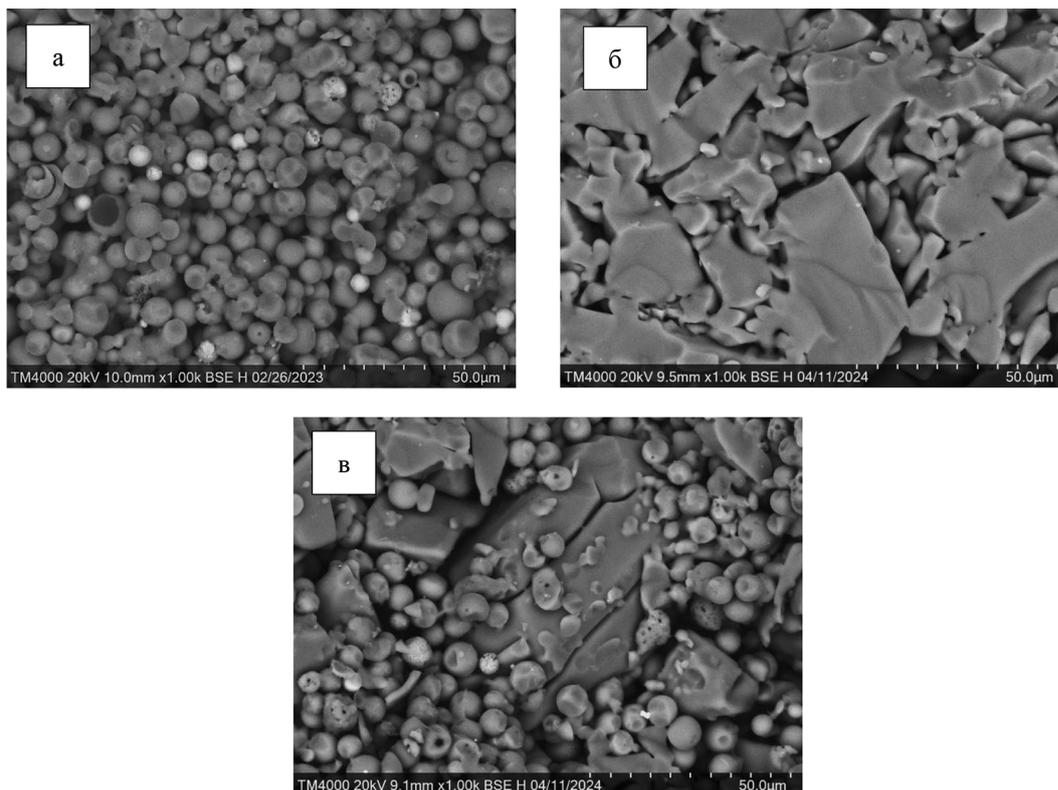


Рис. 3. СЭМ-снимки керамических мембран, полученных при 1000 °С из фракции дисперсных микросфер (а), фракции перлита –0.05 мм (б), композиции фракций «дисперсные микросферы / перлит» = 1:1 (в)

Fig. 3. SEM images of ceramic membranes obtained at 1000 °C from fraction of dispersed microspheres (a), fraction of perlite –0.05 mm (b), composition of fractions "dispersed microspheres / perlite" = 1:1 (c)

Таблица 1. Характеристики керамических материалов на основе фракций дисперсных микросфер летучих зол и перлита, полученных в данной работе (№№ 1–4), в сравнении с литературными данными (№ 5, № 6)

Table 1. Characteristics of ceramic materials based on fraction of dispersed fly ash microspheres and perlite obtained in this work (№№ 1–4), in comparison with literature data (№ 5, № 6)

| № | Температура спекания, °С | Материал | Кажущаяся плотность, г/см ³ | Открытая пористость, % | Прочность при сжатии, МПа |
|---|--------------------------|--|--|------------------------|---------------------------|
| 1 | 1000 | Узкая фракция дисперсных микросфер $d_{cp} = 9$ мкм, $d_{99} = 27$ мкм | 1,4 | 26 | 42 |
| 2 | 1000 | Фракция измельченного перлита $d_{cp} = 14$ мкм, $d_{99} = 49$ мкм | 1,8 | 23 | 209 |
| 3 | 1000 | Композиция фракций «дисперсные микросферы / перлит» = 1:1 | 1,6 | 32 | 114 |
| 4 | 1020 | Композиция фракций «дисперсные микросферы / перлит» = 1:1 | 1,8 | 20 | 253 |
| 5 | 1000 [11] | Узкая фракция дисперсных микросфер $d_{cp} = 14$ мкм, $d_{99} = 32$ мкм | 1,35 | 40 | 9,5 |
| 6 | 900–1100 [27] | Фракция перлита 70–300 мкм | – | 29 | 50 |

На рис. 4 представлены распределения пор по размерам для керамических мембран, полученных при 1000 °С. Из зольной фракции дисперсных микросфер с характерно узким распределением частиц по размерам (рис. 1а) получена керамика со сквозными порами в узком диапазоне (рис. 4а). Керамика из фракции перлита характеризуется порами в широком диапазоне (рис. 4б), как и частицы исходного сырья (рис. 1б). Для керамического материала из композиции фракций «дисперсные микросферы / перлит» характерна бимодальная пористая структура (рис. 5в). Минимальный, средний и максимальный размер сквозных пор в полученных керамических материалах приведен в табл. 2. При близком D_{\min} и $D_{\text{ср}}$ наблюдается увеличение D_{\max} сквозных пор для образцов из фракции перлита и композиции фракций по сравнению с керамикой из фракции дисперсными микросферами.

На рис. 5 приведены зависимости объемного потока воды через полученные керамические мембраны при давлении 1 атм. Наибольшие значения объемного потока наблюдаются для композиции на основе фракций «дисперсные микросферы / перлит», синтезированной при 1000 °С, а наименьшее – для этой же композиции, но полученной при 1020 °С, что хорошо согласуется с данными по открытой пористости (табл. 1).

Для определения фильтрующей способности полученных керамических мембран применялась водная суспензия дисперсных микросфер летучей золы с $d_{\text{ср}} = 2,5$ мкм. В процессе

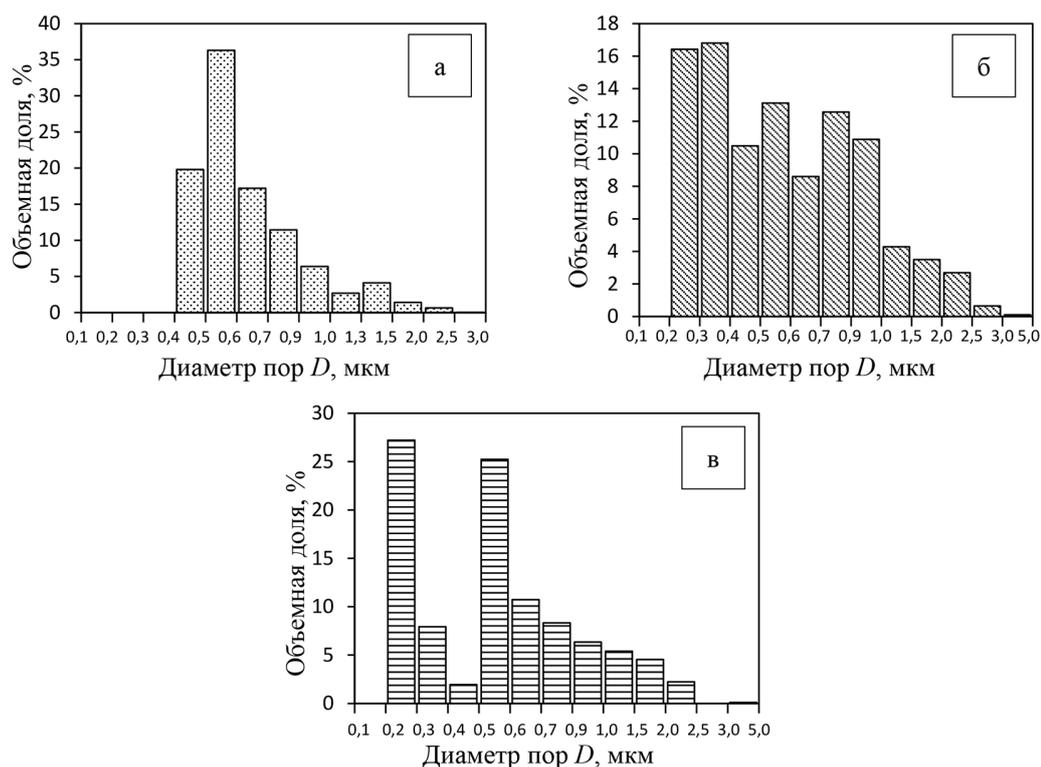


Рис. 4. Распределение пор по размеру для керамических мембран, полученных при 1000 °С из фракции дисперсных микросфер (а), фракции перлита –0.05 мм (б), композиции фракций «дисперсные микросферы / перлит» = 1:1 (в)

Fig. 4. Pore size distribution for ceramic membranes obtained at 1000 °С from fraction of dispersed microspheres (а), perlite fraction –0.05 mm (б), composition of fractions “dispersed microspheres / perlite” = 1:1 (с)

Таблица 2. Минимальный, средний и максимальный размер пор (мкм) в керамических материалах, полученных при 1000 °С из фракций дисперсных микросфер и перлита

Table 2. Minimum, average and maximum pore sizes (μm) in ceramic materials obtained at 1000 °C from fractions of dispersed microspheres and perlite

| Материал | D_{\min} | D_{cp} | D_{\max} |
|--|------------|-----------------|------------|
| Узкая фракция дисперсных зольных микросфер $d_{\text{cp}} = 9$ мкм, $d_{99} = 27$ мкм | 0,3 | 0,8 | 1,9 |
| Фракция измельченного перлита –0.05 мм $d_{\text{cp}} = 14$ мкм, $d_{99} = 49$ мкм | 0,4 | 1,2 | 3,0 |
| Композиция фракций «дисперсные микросферы / перлит» = 1:1 | 0,3 | 1,1 | 4,8 |

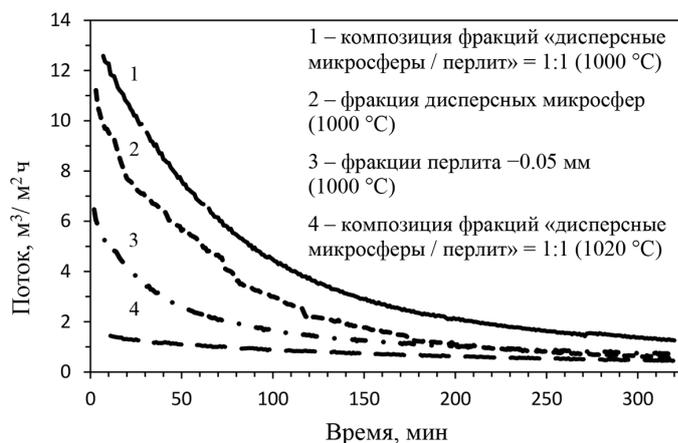


Рис. 5. Зависимость объемного потока воды через керамические мембраны от времени

Fig. 5. Dependence of the volume flow of water through the ceramic membranes

фильтрации твердые частицы были успешно отделены, фильтрованная вода стала прозрачной, степень очистки составила ~100 %. Осаждение твердых частиц происходит на поверхности керамических мембран без проникновения в объем; после механической очистки фильтры пригодны для повторного использования. Средняя скорость фильтрации составила 38 и 46 л/м²·ч для мембран, полученных из зольной фракции дисперсных микросфер и композиции фракций «дисперсные микросферы / перлит» соответственно.

Заключение

На основе фракций дисперсных микросфер летучих зол алюмокремнистого типа и природного перлита получены новые керамические материалы с улучшенной пористой микроструктурой, высокой механической прочностью, термической и химической устойчивостью, перспективные для применения в качестве микрофильтрационных мембран.

Список литературы / References

- [1] Энергетическая стратегия РФ на период до 2035 г. Распоряжение Правительства РФ от 09.06.2020 № 1523-р, <https://minenergo.gov.ru/node/18038> [Energy Strategy of the Russian Federation for the period until 2035, Order of the Government of the Russian Federation No. 1523-r of 09.06.2020, <https://minenergo.gov.ru/node/18038>]
- [2] Ahmaruzzaman M. A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science* 2010. Vol. 36 (3), P. 327–363. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.003>.
- [3] Blissett R. S., Rowson N. A. A review of the multi-component utilisation of coal fly ash. *Fuel* 2012. Vol. 97, P. 1–23. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.03.024>.
- [4] Yao Z. T., Ji X. S., Sarker P. K., Tang J. H., Ge L. Q., Xia M. S., Xi Y. Q. A comprehensive review on the applications of coal fly ash. *Earth-Sci. Rev.* 2015. Vol. 141, P. 105–121. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2014.11.016>
- [5] Gollakota A. R. K., Volli V., Shu C. M. Progressive utilisation prospects of coal fly ash: A review. *Science of the Total Environment* 2019. Vol. 672, P. 951–989. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.337>.
- [6] Fomenko E. V., Anshits N. N., Kushnerova O. A., Akimochkina G. V., Kukhtetskiy S. V., Anshits A. G. Separation of nonmagnetic fine narrow fractions of PM₁₀ from coal fly ash and their characteristics and mineral precursors. *Energy and Fuels* 2019. Vol. 33(4), P. 3584–3593. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00097>.
- [7] Fomenko E. V., Akimochkina G. V., Anshits A. G. Narrow dispersed fractions of high-calcium fly ash produced from the pulverized combustion of irsha-borodinsky coal. *Thermal Engineering* 2019. Vol. 66 (8), P. 560–568. https://doi.org/10.1134/S_0040601519080020.
- [8] Fomenko E., Anshits N., Akimochkina G., Solovyov L., Kukhtetskiy S., Anshits A. The composition and origin of PM₁₋₂ microspheres in high-calcium fly ash from pulverized lignite combustion. *Energies* 2022. Vol. 15, P. 5551. <https://doi.org/10.3390/en15155551>
- [9] Akimochkina G. V., Rogovenko E. S., Gareeva A. S., Fomenko E. V. Aerodynamic separation of dispersed microspheres PM_{2.5}, PM₁₀ from fly ash of lignite combustion for production of new materials. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2022. Vol. 15 (3), P. 387–397. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0302>
- [10] Fomenko E., Akimochkina G., Knyazev Y., Semenov S., Yumashev V., Solovyov L., Anshits A. Characterization and Magnetic Properties of Sintered Glass-Ceramics from Dispersed Fly Ash Microspheres. *Magnetochemistry* 2023. Vol. 9 (7), P. 177. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry9070177>
- [11] Fomenko E. V., Akimochkina G. V., Anshits A. G., Fadeeva N. P., Kharchenko I. A., Elzuf'ev E. V., Shabanova K. A., Maksimova A. A., Ryzhkov I. I. Ceramic substrates for filtration membranes based on fine fly ash microspheres. *Membranes and Membrane Technologies* 2024. Vol. 6 (2), P. 71–83. https://doi.org/10.1134/S_2517751624020033
- [12] Abdullayev A., Bekheet M. F., Hanaor D. A. H., Gurlo A. Materials and Applications for Low-Cost Ceramic Membranes. *Membranes* 2019. Vol. 9, P. 105. <https://doi.org/10.3390/membranes9090105>.
- [13] Goswami K. P., Pakshirajan K., Pugazhenth G. Process intensification through waste fly ash conversion and application as ceramic membranes: A review. *Science of the Total Environment* 2022. Vol. 808, P. 151968. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151968>

- [14] Huang J., Chen H., Yang J., Zhou T., Zhang H. Effects of particle size on microstructure and mechanical strength of a fly ash based ceramic membrane. *Ceramics International* 2023. Vol. 49 (10), P. 15655–15664. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.157>.
- [15] Zhang Z., Yang J., Qi R., Huang J., Chen H., Zhang H. Development of hydrophobic coal-fly-ash-based ceramic membrane for vacuum membrane distillation. *Materials* 2023. Vol. 16, P. 3153. <https://doi.org/10.3390/ma16083153>
- [16] Erol M., Küçükbayrak S., Ersoy-Mericboyu A. Comparison of the properties of glass, glass-ceramic and ceramic materials produced from coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials* 2008. Vol. 153 (1–2), P. 418–425. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.08.071>
- [17] Wang S., Zhang C., Chen J. Utilization of coal fly ash for the production of glass-ceramics with unique performances: A brief review. *Journal of Materials Science and Technology* 2014. Vol. 30 (12), P. 1208–1212. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmst.2014.10.005>
- [18] Choo T.F., Mohd Salleh M.A., Kok K.Y., Matori K.A., Abdul Rashid S. A Study on the Utilization of Coal Fly Ash Derived Grog in Clay Ceramics. *Materials* 2020. Vol. 13, P. 5218. <https://doi.org/10.3390/ma13225218>
- [19] Kushnerova O. A., Akimochkina G. V., Fomenko E. V., Rabchevskii E. V., Anshits A. G. Single-stage aerodynamic separation of fly ash produced after pulverized combustion of coal from the Ekibastuz basin. *Solid Fuel Chemistry* 2018. V. 52, P. 188–200. https://doi.org/10.3103/S_0361521918030059
- [20] ГОСТ Р 55661–2013. Топливо твердое минеральное. Определение зольности. М., 2014. [GOST P 55661–2013. Solid mineral fuel. Determination of ash content. M., 2014. (In Russ)]
- [21] Glass S.J., Ewsuk K.G. Ceramic Powder Compaction. *MRS Bulletin* 1997. Vol. 22 (12), P. 24–28. https://doi.org/10.1557/S_0883769400034709
- [22] Fomenko E. V., Anshits N. N., Solovyov L. A., Knyazev Y. V., Semenov S. V., Bayukov O. A., Anshits A. G. Magnetic fractions of PM_{2.5}, PM_{2.5–10}, and PM₁₀ from coal fly ash as environmental pollutants. *ACS Omega* 2021. Vol. 6 (30), P. 20076–20085. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c03187>
- [23] ГОСТ 7025–91. Кирпич и камни керамические и силикатные. М., 2006. [GOST 7025–91. Bricks and stones ceramic and silicate. M., 2006. (In Russ)]
- [24] ГОСТ 2409–2014. Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения. М., 2014. [GOST 2409–2014. Refractories. Method for determination of apparent density, open and total porosity, water absorption. M., 2014. (In Russ)]
- [25] ГОСТ 24409–80. Материалы керамические электротехнические. Методы испытаний. М., 1986. [GOST 24409–80. Ceramic electrotechnical materials. Test methods. M., 1986. (In Russ)]
- [26] ГОСТ 473.1–2023. Изделия химически стойкие и термостойкие керамические. Метод определения кислотостойкости. М., 2023. [GOST 473.1–2023. Chemical-resistant and heat-resistant ceramic products. Method for determination of acid resistance. M., 2023. (In Russ)]
- [27] Фадеева Н.П., Павлов М.В., Харченко И.А., Симунин М.М., Шабанова К.А., Павлов В.Ф., Рыжков И.И. Высокопрочные керамические подложки на основе перлита и пеносиликатов для фильтрационных мембран. *Мембраны и мембранные технологии* 2022. Т. 12 (3), с. 192–199. https://doi.org/10.31857/S_221811722203004X [Fadeeva N.P., Pavlov M.V., Kharchenko I.A., Simunin M.M., Shabanova K.A., Pavlov V.F., Ryzhkov I.I. High-strength ceramic substrates based on perlite and foam silicates for filtration membranes. *Membranes and Membrane Technologies* 2022. Vol. 12 (3), P. 192–199. (In Russ)]

EDN: BADPRC

УДК 678.744

Water-Soluble Composite Materials Based on Polyvinyl Alcohol of Various Degrees of Hydrolysis and Polysaccharides of Various Nature

Lubov N. Studenikina*, Pavel N. Savvin,
Aleksander A. Melnikov and Svetlana Yu. Domareva
Voronezh State University of Engineering Technologies
Voronezh, Russian Federation

Received 26.04.2024, received in revised form 04.07.2024, accepted 30.07.2024

Abstract. The paper provides a comparative analysis of the indicators of water-soluble composite materials based on polyvinyl alcohol (PVA) of various degrees of hydrolysis during liquid-phase filling with polysaccharides (PS) of various nature and dispersion, some patterns were revealed: low-hydrolyzed PVA when filling with PS is not characterized by deformations of the shape and size of samples, unlike highly hydrolyzed PVA, for which due to the formation of areas of increased crystallinity has an effect of “compression” of the material during dehydration, correlating with the size of the filler particles; the light transmission of PVA filled with dextrin reaches the light transmission of pure PVA, regardless of the degree of its hydrolysis and filler content, for starch-filled composites, light transmission decreases with an increase in the degree of filling and an increase in the content of VA groups in PVA; the sorption capacity of composites in relation to water due to the peculiarities of the internal structure of the material is maximal when filled with dextrin and minimal when filled with microcellulose, regardless of the degree of hydrolysis of PVA; the ultimate strength of composites depends on the grade of PVA and the nature of the filler and decreases in the series “PVA-dextrin” → “PVA-starch” → “PVA-microcellulose” → “PVA-fiber of coffee beans”, for samples both in dry and moisture-saturated state, while the relative elongation of the material in dry the state is approximately the same for all experimental samples, but with moisture saturation there are strong intermolecular interactions in the “PVA – dextrin” and “PVA – starch” ensures the elasticity of the material, increasing its elongation by an order of magnitude compared to systems filled with coarse fiber particles.

Keywords: water-soluble packaging, polyvinyl alcohol, polysaccharides, liquid-phase compounding, light transmission, moisture absorption, strength indicators.

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: lubov-churkina@yandex.ru

Citation: Studenikina L. N., Savvin P. N., Melnikov A. A., Domareva S. Yu. Water-soluble composite materials based on polyvinyl alcohol of various degrees of hydrolysis and polysaccharides of various Nature. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2024, 17(3), 350–361. EDN: BADPRC



Водорастворимые композитные материалы на основе поливинилового спирта различной степени гидролиза и полисахаридов различной природы

**Л. Н. Студеникина, П. Н. Саввин,
А. А. Мельников, С. Ю. Домарева**
*Воронежский государственный университет
инженерных технологий
Российская Федерация, Воронеж*

Аннотация. В работе проведен сравнительный анализ показателей водорастворимых композитных материалов на основе поливинилового спирта (ПВС) различной степени гидролиза при жидкофазном наполнении полисахаридами (ПС) различной природы и дисперсности, были выявлены некоторые закономерности: для низкогидролизованного ПВС при наполнении ПС не характерны деформации формы и размеров образцов, в отличие от высокогидролизованного ПВС, для которого за счет формирования областей повышенной кристалличности наблюдается эффект «сжатия» материала при обезвоживании, коррелирующий с размером частиц наполнителя; светопропускание ПВС, наполненного декстрином, достигает светопропускания чистого ПВС, независимо от степени его гидролиза и содержания наполнителя, для крахмалонаполненных композитов светопропускание снижается с повышением степени наполнения и увеличением содержания ВА-групп в ПВС; сорбционная емкость композитов по отношению к воде за счет особенностей внутренней структуры материала максимальна при наполнении декстрином и минимальна при наполнении микроцеллюлозой, независимо от степени гидролиза ПВС; предел прочности композитов зависит от марки ПВС и природы наполнителя и снижается в ряду «ПВС-декстрин» → «ПВС-крахмал» → «ПВС-микроцеллюлоза» → «ПВС-клетчатка кофейного зерна», для образцов, как в сухом, так и во влагонасыщенном состоянии, при этом относительное удлинение материала в сухом состоянии примерно одинаково для всех экспериментальных образцов, но при влагонасыщении сильные межмолекулярные взаимодействия в системах «ПВС-декстрин» и «ПВС-крахмал» обеспечивают эластичность материала, повышая на порядок его относительное удлинение по сравнению с системами, наполненными грубодисперсными частицами клетчатки.

Ключевые слова: водорастворимая упаковка, поливиниловый спирт, полисахариды, жидкофазное компаундирование, светопропускание, влагопоглощение, прочностные показатели.

Цитирование: Студеникина Л. Н., Саввин П. Н., Мельников А. А., Домарева С. Ю. Водорастворимые композитные материалы на основе поливинилового спирта различной степени гидролиза и полисахаридов различной природы. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2024, 17(3). С. 350–361. EDN: BADPRC

Введение

Разработка функциональных материалов на основе поливинилового спирта (ПВС) в последнее время привлекает многих исследователей относительно низкой стоимостью, широкой областью применения (среди которых: медицина, гигиена, упаковочная индустрия, сельское хозяйство, 3D-печать и др.), возможностью переработки, как по расплавной, так и по растворной технологии, экологической безопасностью и т.д. [1].

Одной из областей использования ПВС является водорастворимая упаковка – тренд современной упаковочной индустрии. Экологическим преимуществом водорастворимых полимерных материалов является скорость их разложения в окружающей среде (на несколько порядков быстрее нерастворимых), а также тот факт, что их утилизация или регенерация не требуют больших энергозатрат и специального оборудования [2]. Водорастворимые упаковочные материалы выпускаются рядом зарубежных производителей и находят применение для упаковки моющих средств, удобрений, ядохимикатов, строительных смесей, кормов и пр. [3].

При этом следует учитывать, что температура растворения ПВС в воде варьируется в зависимости от количества остаточных винилацетатных (ВА) групп. Полностью гидролизованный ПВС является высококристаллическим и растворяется только в горячей воде ($> 60\text{ }^{\circ}\text{C}$), в то время как частично гидролизованный ПВС менее кристаллический и обычно растворим в холодной воде ($<10\text{ }^{\circ}\text{C}$), это явление определяется двумя противодействующими влияниями гидроксильных групп: с одной стороны, многие ОН-группы вызывают высокое сродство ПВС к воде, с другой стороны, сильная водородная связь между внутри- и межмолекулярными ОН-группами ПВС может значительно препятствовать его растворимости в воде. Таким образом, материалы на основе полностью гидролизованного ПВС значительно более устойчивы к абиотическим факторам окружающей среды [4].

Также нельзя не отметить, что даже при хорошей растворимости в холодной воде вопрос о биодеструкции ПВС в настоящее время не до конца изучен. Некоторые скрининговые тесты показывают его устойчивость к естественному биоценозу водоемов, почв и очистных сооружений [5]. При этом авторы [6] утверждают, что отрицательные результаты скрининговых тестов на биодеструкцию ПВС не противоречат данным о его хорошей биodeградируемости, так как зависят от конкретных стратегий проектирования полимеров и композитов под тот или иной спектр применения. В силу определенных требований к физико-химическим свойствам материала для различных областей применения, которые достигаются с помощью различных вариантов химической модификации ПВС, может повышаться его стойкость к воздействию факторов окружающей среды, вплоть до потери способности к биодеструкции.

Компаундирование ПВС с органическими и неорганическими наполнителями позволяет не только снизить стоимость материала, но и улучшить эксплуатационные показатели – прочность, водостойкость, а также придать материалу новые свойства, например электропроводность [7]. Наиболее часто компаундирование ПВС осуществляют с крахмалом, что обусловлено его дешевизной, доступностью и прекрасной совместимостью двух данных полимеров.

Пластифицированные смеси «ПВС/крахмал» используются более 30 лет в медицинской и упаковочной отраслях [8]. В настоящее время исследования в области компаундирования ПВС и крахмала идут в направлении повышения механических, термических и барьерных свойств композита с помощью введения в матрицу наноразмерных частиц различной природы [9, 10].

Известны работы по компаундированию ПВС с декстрином [11, 12] и пектином [13, 14] для получения биологически активной упаковки продуктов различных отраслей пищевой промышленности (при этом материалу можно придать свойства «индикаторной упаковки», реагирующей изменением окраски на несвежесть пищевых продуктов), а также для применения в качестве носителя лекарственных средств, лечебных покрытий кожи и пр.

Введение в ПВС волокнистых частиц, нерастворимых в воде при жидкофазном компаундировании, позволяет добиться эффекта армирующего наполнителя. Известны исследования по компаундированию ПВС и целлюлозы различной дисперсности, от наноразмерных до грубодисперсных частиц [15, 16], отмечена тенденция улучшения механических свойств материала при введении определенного количества целлюлозы. Клетчатка различных растительных культур также привлекательна для создания композитных материалов, учитывая, что зачастую она является побочным продуктом переработки в растениеводстве – лузга, шелуха, солома, кофейная гуща и проч. [17, 18].

Следует отметить, что большинство исследований в данной области проводятся с использованием одной марки ПВС и полисахарида (ПС) одного вида. Известно [19], что природа ПС оказывает существенное влияние на поведение композитов «ПВС-ПС» во влажной среде. Форма и размер частиц, их набухаемость, растворимость, взаимодействие с молекулами ПВС будут определять структуру и свойства композита. При этом содержание в ПВС винилацетатных групп является важнейшим фактором, определяющим поведение материала, особенно во влажной среде. Таким образом, возникает научно-практический интерес сравнительной оценки влияния степени гидролиза ПВС и природы полисахарида на свойства композитов, среди которых для упаковочной отрасли наиболее важными являются: внешний вид, прозрачность, прочность в сухом и влагонасыщенном состоянии, степень влагонасыщения (сорбционная емкость) и др.

Цель работы – сравнительный анализ и выявление закономерностей поведения композитных материалов на основе ПВС различной степени гидролиза при жидкофазном совмещении с частицами ПС различной природы средней и грубой дисперсности.

Материалы и методы

Объектами исследования были выбраны 2 марки ПВС: 17–99 (содержание ВА-групп 1 мас.%, вязкость 26.0–35.0 мПа·с) и 17–88 (содержание ВА-групп 12 мас.%, вязкость 20.0–26.0 мПа·с), и 4 вида полисахаридов: КК – крахмал кукурузный, МЦ – микроцеллюлоза (древесная, лиственных пород), Д – декстрин кукурузный, КФ – клетчатка кофейного зерна.

Методом жидкофазного компаундирования были приготовлены 16 экспериментальных образцов. Для удобства образцам были присвоены номера согласно табл. 1.

Композиты получали путем наполнения 5 % раствора ПВС дисперсией ПС при температуре 20–25 °С в соотношениях ПВС: ПС, соответственно, 75:25 и 50:50 мас.%, с добавлением в смесь пластификатора – глицерина, в количестве 10 мас.% от массы (ПВС+ПС). Гомогенизацию смеси осуществляли с помощью интенсивного перемешивания лопастной мешалкой

Таблица 1. Рецептурная нумерация экспериментальных образцов

Table 1. Prescription numbering of experimental samples

| Марка ПВС | ПВС 17–88 | | | | | | | | ПВС 17–99 | | | | | | | |
|---------------|-----------|----|---|----|----------|----|---|----|-----------|----|----|----|----------|----|----|----|
| | 25 мас.% | | | | 50 мас.% | | | | 25 мас.% | | | | 50 мас.% | | | |
| Содержание ПС | КК | МЦ | Д | КФ | КК | МЦ | Д | КФ | КК | МЦ | Д | КФ | КК | МЦ | Д | КФ |
| Природа ПС | | | | | | | | | | | | | | | | |
| № образца | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 |

в течение 5 минут. Далее суспензии отливали на подложки размером 9.5x7 см и обезвоживали на воздухе в течение 24–48 часов.

Светопропускание композитов оценивали по стандарту ISO 13468-1:2019 с помощью однолучевого спектрофотометра UV/VIS, прочностные показатели – по ГОСТ 11262–17 с помощью разрывной машины РМ-50 с программным обеспечением «Stretch Test», водопоглощение определяли по ГОСТ 4650–2014, сорбцию водяного пара – по изменению массы предварительно обезвоженных образцов, помещенных в эксикатор с водой.

Результаты и обсуждение

Выбранные для исследования наполнители представляют собой (рис. 1): Д – среднедисперсные зернистые частицы размером 1–5 мкм, КК – грубодисперсные зернистые частицы размером 10–30 мкм, МЦ – грубодисперсные волокнистые частицы размером 30–500 мкм, КФ – грубодисперсные частицы неправильной формы размером 100–500 мкм. Надо отметить, что среди исследуемых полисахаридов декстрин обладает способностью растворяться в воде при температуре 20 °С.

Взаимодействие молекул ПВС между собой при обезвоживании раствора в присутствии частиц наполнителя, а также взаимодействие ПВС и ПС обуславливают особенности молекулярной и надмолекулярной структуры композита. Для ПВС марки 17–99, имеющего минимум ответвлений основной цепи, при обезвоживании раствора полимера релаксационные процессы обеспечивают формирование плотной упаковки молекул, в отличие от ПВС марки 17–88, у которого большое количество ответвлений в виде ацетатных групп обеспечивает «рыхлость»

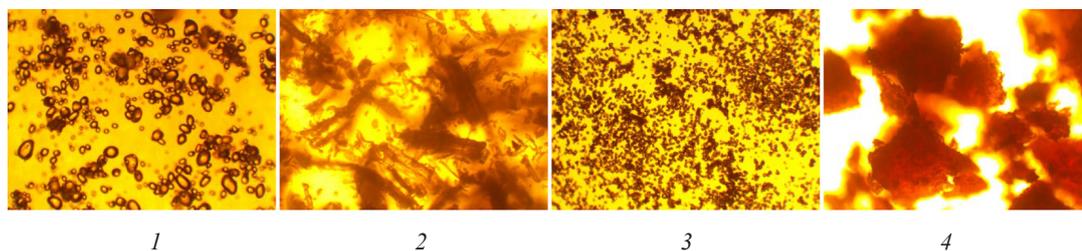


Рис. 1. Микрофотографии частиц полисахаридов-наполнителей (увеличение в 100 раз): 1) крахмал, 2) микроцеллюлоза, 3) декстрин, 4) клетчатка кофейного зерна

Fig. 1. Micrographs of polysaccharide filler particles (magnification by 100 times): 1) starch, 2) microcellulose, 3) dextrin, 4) fiber of coffee beans

структуры, снижающую степень кристалличности полимера. При введении грубодисперсных наполнителей, которые распределяются по полимерной матрице на некотором расстоянии друг от друга, образуются области концентрирования молекул ПВС, взаимодействующих друг с другом по вышеописанным закономерностям. Этим объясняется наличие внешних дефектов композитов «ПВС₁₇₋₉₉ – ПС» (рис. 2), в первую очередь – «сжатие» материала, проявляющееся в различной степени в зависимости от природы наполнителя.

На рис. 2 для верхнего ряда образцов, полученных на основе ПВС 17–88, отмечается отсутствие искажения размера и формы образцов от заданных параметров для всех исследуемых наполнителей. Для нижнего ряда образцов (на основе ПВС 17–99) степень деформации («сжатия») коррелирует с размером частиц наполнителя, повышаясь в ряду Д→КК→МЦ→КФ, и составляет при наполнении 25 мас.% соответственно 2, 23, 28, 47 %, при наполнении 50 мас.% – 7, 16, 19, 46 % (рассчитанная как разница площади подложки для отливки и площади полученного при обезвоживании материала). При жидкофазном компаундировании ПВС с низким содержанием ВА-групп и декстрина происходит частичное растворение наполнителя, при этом обладая небольшим размером и распределяясь равномерно в полимерной матрице, молекулы декстрина препятствуют сближению молекул ПВС, выполняя частично функции пластификатора и устраняя эффект «сжатия».

Структурные особенности композитных материалов косвенно можно оценить через способность к светопропусканию. На рис. 3 представлены графики зависимости коэффициента пропускания света от длины световой волны для экспериментальных образцов № 1–№ 16. Необходимо отметить, что светопропускание пленки ПВС без наполнителя для марок 17–88 и 17–99 составляет 90 и 88 % соответственно (более плотная структура ПВС 17–99 немного снижает его светопропускание).

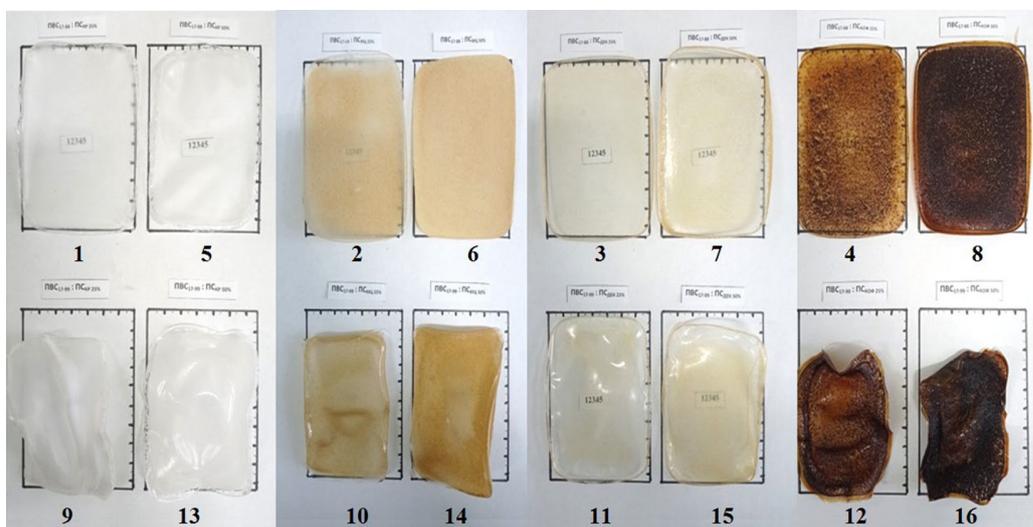


Рис. 2. Влияние природы наполнителя на степень деформации образцов при обезвоживании (цифры обозначают номер образца)

Fig. 2. The influence of the nature of the filler on the degree of deformation of the samples during dehydration (numbers indicate the sample number)

Из рис. 3 видно, что среди исследуемых образцов максимальным светопропусканием обладают композиты, содержащие в качестве наполнителя декстрина, для которых коэффициент светопропускания (T) в области видимого света составляет от 70 до 80 % (для высоконаполненных композитов несколько снижается), приближаясь к светопропусканию чистого ПВС, что объясняется не только гомогенностью системы, но и тем фактом, что пленки из декстрина сами по себе хорошо пропускают свет. Полученные результаты согласуются с данными исследования [11], в котором также установлены хорошие оптические свойства композиций «ПВС-декстрин». Образцы, наполненные крахмалом, демонстрируют разброс коэффициента T от 5 до 25 %, отмечена тенденция снижения светопропускания для более гидролизованного ПВС с более высокой степенью наполнения. Наполнение ПВС

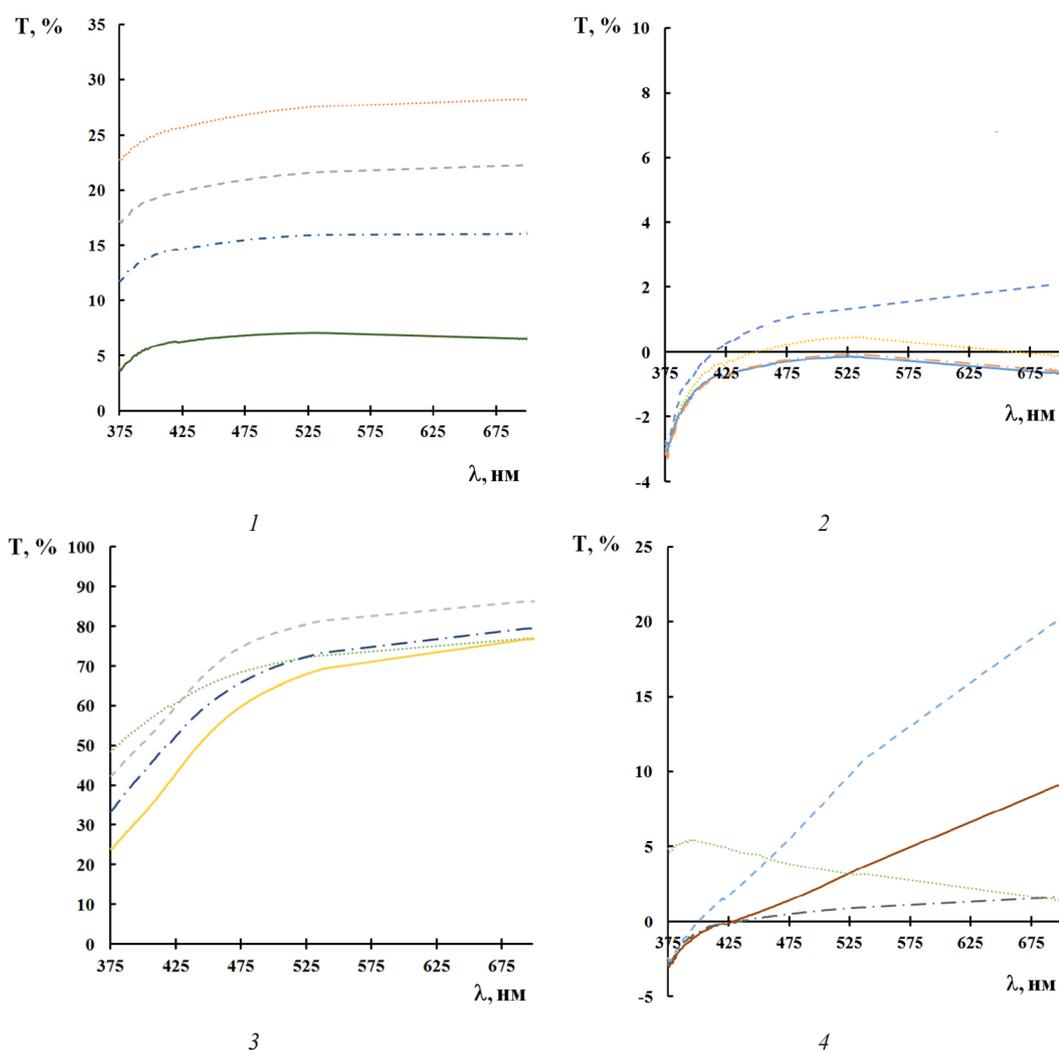


Рис. 3. Светопропускание (T ,%) образцов «ПВС: ПС» в зависимости от природы наполнителя: 1) «ПВС-КК», 2) «ПВС-МЦ», 3) «ПВС-Д», 4) «ПВС-КФ»

Fig. 3. Light transmission (T ,%) of “PVA: PS” samples depending on the nature of the filler: 1) starch, 2) microcellulose, 3) dextrin, 4) fiber of coffee beans

волокнами МЦ и частицами КФ в количестве 50 мас.% снижает светопропускание композитов до нуля.

От плотности упаковки макромолекул зависит также и сорбционная емкость композитов «ПВС-ПС» по отношению к воде, так как «рыхлость» молекулярной структуры обуславливает эффективность диффузии молекул воды в объем материала за счет сил капиллярного всасывания. После проникновения воды в объем композита последующая сольватация (набухание) зависит от количества активных групп в полимерной системе, обеспечивающих образование водородных связей между молекулами воды и активными группами полимеров. Надо отметить, что гигроскопичность ПВС превышает гигроскопичность исследуемых ПС, поэтому с повышением степени наполнения композитов их влагопоглощение снижается (с различной интенсивностью в зависимости от количества ВА-групп в ПВС и природы ПС).

При оценке сорбционной емкости исследуемых композитов определяли кинетику водопоглощения для материалов на основе ПВС 17–99 (непосредственной экспозицией лабораторных образцов в виде пластинок размером 10x10 мм в воде с температурой 20 °С), а для материалов на основе ПВС 17–88 – кинетику сорбции водяных паров (так как при непосредственной экспозиции в воде образцы на его основе растворяются). На рис. 4–5 представлены полученные кинетические зависимости, из которых видно, что диффузные и сольватационные процессы наиболее интенсивны в системах «ПВС-Д» и наименее – в системах «ПВС-МЦ», разница набухаемости для указанных композитов в среде жидкой воды и в среде водяного пара достигает 200 % и 20 % соответственно, что, видимо, связано с развитой внутренней структурой полимерной системы «ПВС-Д» и доступности большого количества способных к сольватации групп. Отмечено также, что композиты на основе высокогидролизованного ПВС, наполненные декстрином и микроцеллюлозой, имеют весьма незначительные отклонения значений водопо-

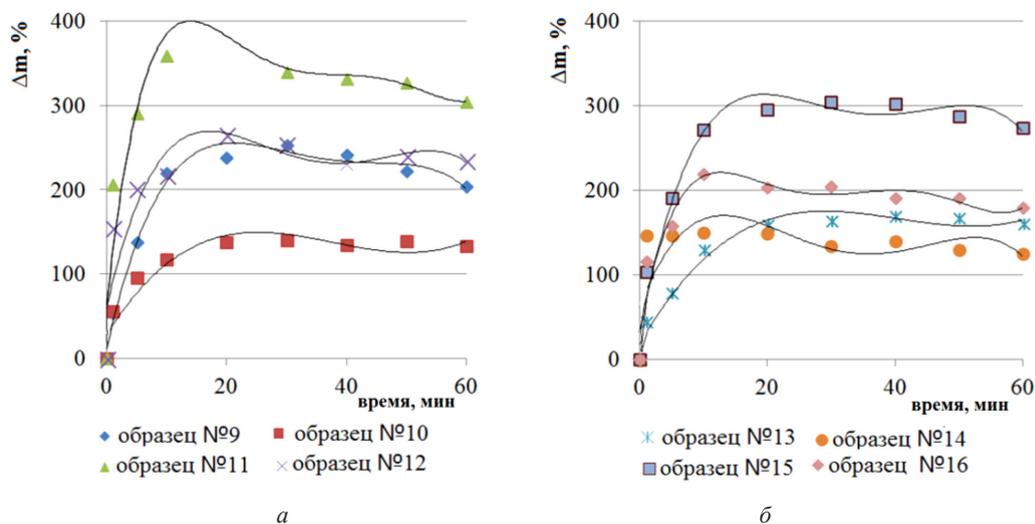


Рис. 4. Кинетика водопоглощения композитов на основе ПВС марки 17–99 при степени наполнения полисахаридами: а) 25 мас.%, б) 50 мас.%

Fig. 4. Kinetics of water absorption of composites based on PVA grade 17–99 at the degree of filling with polysaccharides: a) 25 wt.%, b) 50 wt.%

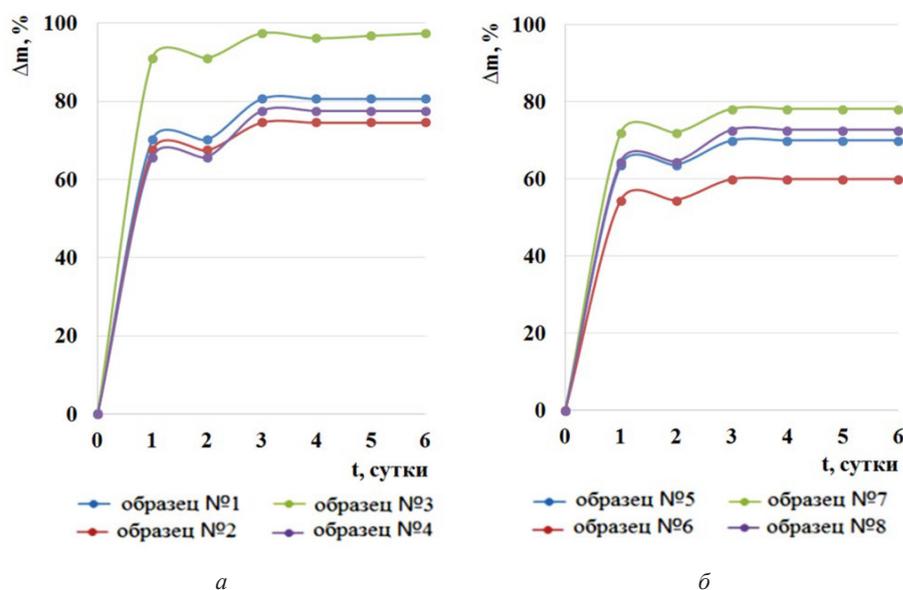


Рис. 5. Кинетика сорбции водяного пара композитами на основе ПВХ марки 17–88 при степени наполнения полисахаридами: а) 25 мас.%, б) 50 мас.%

Fig. 5. Kinetics of water vapor sorption by composites based on PVA grade 17–88 at the degree of filling with polysaccharides: a) 25 wt.%, b) 50 wt.%

глощения для 25 и 50 мас.% наполнения, т.е. снижение содержания ПВХ в системе компенсируется повышением содержания ПС. В композитах на основе низкогидролизованного ПВХ с повышением наполнения от 25 до 50 мас.% влагопоглощение снижается в среднем на 5, 10, 15 и 20 % соответственно для систем «ПВХ-КФ», «ПВХ-КК», «ПВХ-МЦ», «ПВХ-Д».

Влагопоглощение композитов «ПВХ-ПС» сопровождается резким изменением физико-механических свойств материала, что связано с пластифицирующим действием воды на ПВХ и последующим гелеобразованием. На рис. 6–7 показаны графические результаты оценки прочностных показателей композитов в сухом и влагонасыщенном состоянии (паронасыщенном – для образцов на основе ПВХ 17–88 и водонасыщенном – для образцов на основе ПВХ

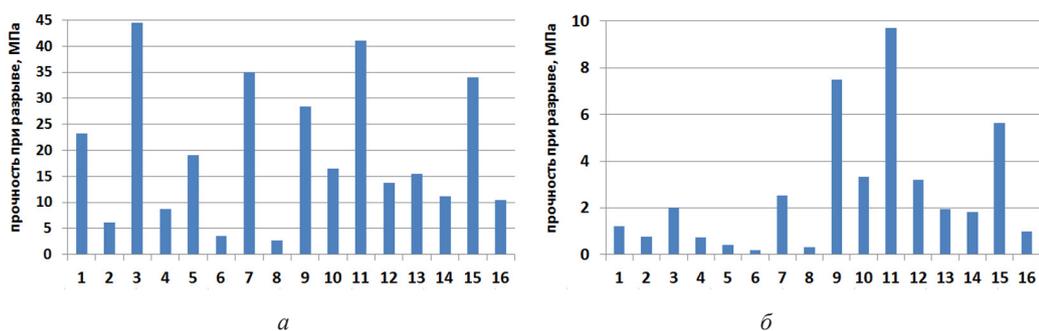


Рис. 6. Прочность при разрыве (МПа) для образцов № 1-№ 16: а) в сухом состоянии, б) во влагонасыщенном состоянии

Fig. 6. Tensile strength (MPa) for samples No. 1-No. 16: a) in a dry state, b) in a moisture-saturated state

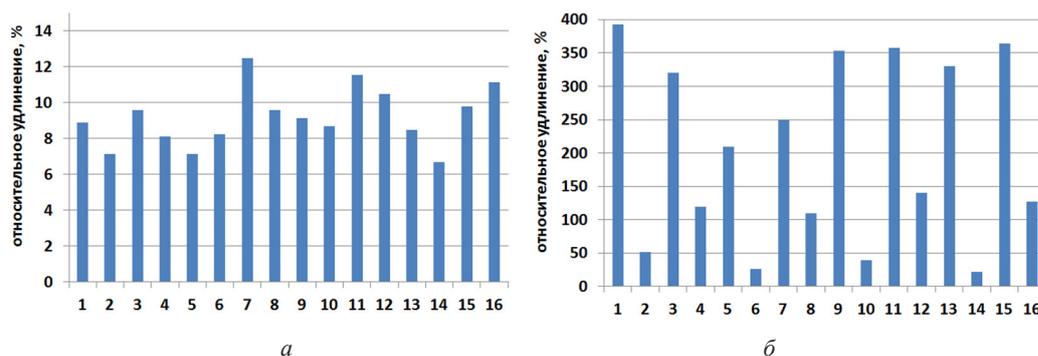


Рис. 7. Относительное удлинение при разрыве (%) образцов № 1-№ 16 а) в сухом состоянии, б) во влагонасыщенном состоянии

Fig. 7. Elongation at break (%) of samples No. 1-No. 16: a) in a dry state, b) in a moisture-saturated state

17–99). Отмечена закономерность снижения предела прочности образцов в сухом состоянии в ряду «ПВС-Д» → «ПВС-КК» → «ПВС-МЦ» → «ПВС-КФ», независимо от марки ПВС и степени наполнения (рис. 6а), причем прочность композитов, наполненных декстрином в $1,5 \div 2$ раза выше прочности крахмалонаполненных образцов (независимо от марки ПВС). При этом относительное удлинение при разрыве для всех образцов в сухом состоянии составляет от 7 до 13 %, т.е. находится примерно на одном уровне (рис. 7а).

Предел прочности образцов на основе ПВС 17–88 после влагонасыщения снижается в среднем в $10 \div 20$ раз, а для композитов на основе ПВС 17–99 в $3 \div 7$ раз. Влияние природы ПС на прочность влагонасыщенных композитов аналогично их влиянию на прочность материалов в сухом состоянии. При этом для влагонасыщенных образцов, наполненных декстрином и крахмалом, благодаря межмолекулярному взаимодействию матрицы и наполнителя, наблюдается значительное увеличение относительного удлинения при разрыве по сравнению с композитами «ПВС-МЦ» и «ПВС-КФ» (рис. 7б). Полученные данные также согласуются с известными положениями о влиянии размера частиц наполнителя на механические свойства полимеров. Авторами [20] отмечается, что потеря прочности наполненных полимерных систем связана с формой пор, образующихся при отслоении частиц наполнителя, для частиц размером менее 60 мкм образуются преимущественно овальные поры, которые не приводят к существенной потере прочности, для частиц размером более 100 мкм образуются ромбовидные дефекты, развитие которых проявляется в виде растущих клиновидных микротрещин, что приводит к разрушению материала.

Заключение

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что жидкофазное наполнение грубодисперсными полисахаридами высокогидролизированных ПВС может сопровождаться значительным дефектообразованием композитов («сжатием»), что не наблюдается для материалов на основе низкогидролизированных ПВС; среди исследуемых материалов композиты состава «ПВС-декстрин» обладают максимальной гомогенностью, светопропусканием, сорбционной емкостью и прочностью, также довольно высокие показатели демонстрирует крахмало-

наполненный ПВС, при этом декстрин и крахмал обеспечивают сохранение прочности и эластичности композитов при влагонасыщении; наполнение ПВС грубодисперсной клетчаткой значительно снижает прочностные показатели материала, особенно во влажной среде. Представляет интерес дальнейшее исследование по комбинированию наполнителей различной природы при получении водорастворимых материалов на основе ПВС с учетом особенностей влияния природы ПС на свойства композитов и получения возможного синергетического эффекта.

Список литературы / References

- [1] Choudhury R. R. et al. Eco-friendly method for preparation of cross-linked PVA/PAA thin films and membranes thereof for water treatment. *Iranian Polymer Journal (English Edition)* 2022. Vol. 31. No. 12. P. 1537–1550.
- [2] Хабибуллина Л. Ф., Сидоров Ю. Д., Поливанов М. А., Василенко С. В. Свойства композиционных плёночных материалов на основе поливинилового спирта. *Вестник Казанского технологического университета* 2016. № 21. С. 109–113. [Khabibullina L. F., Sidorov Yu. D., Polivanov M. A., Vasilenko S. V. Properties of composite film materials based on polyvinyl alcohol. *Bulletin of the Kazan Technological University* 2016. No. 21. P. 109–113. (In Rus.)]
- [3] Гетмадинова В. М., Сидоров Ю. Д., Поливанов М. А. Регулирование растворимости композиционных материалов на основе поливинилового спирта. *Вестник технологического университета* 2016. Т. 19. № 6. С. 96–99. [Getmanova V. M., Sidorov Yu. D., Polivanov M. A. Regulation of solubility of composite materials based on polyvinyl alcohol. *Bulletin of the Technological University* 2016. Vol. 19. No. 6. P. 96–99. (In Rus.)]
- [4] Studenikina L. N., Korchagin V. I., Popova L. V., Savvin P. N Biodegradation of polyvinyl alcohol-Based binary composites. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* 2021. 14(1). P. 111–119.
- [5] Julinová M., Vaňharová L., Jurca M. Water-soluble polymeric xenobiotics – Polyvinyl alcohol and polyvinylpyrrolidone – And potential solutions to environmental issues. *A brief review. Journal of Environmental Management* 2018. No. 228. P. 213–222.
- [6] Byrne D. et al. Biodegradability of Polyvinyl Alcohol Based Film Used for Liquid Detergent Capsules. *Tenside Surfactants Detergents* 2021. vol. 58. No. 2. P. 88–96.
- [7] Widyaningrum B. et al. Preparation of a Conductive Cellulose Nanofiber-reinforced PVA Composite Film with Silver Nanowires Loading. *Nano-Structures&Nano-Objects* 2017. No. 31.
- [8] Zainab Waheed Abdullah, Yu Dong. Biodegradable and Water Resistant Poly(vinyl) Alcohol (PVA)/Starch (ST)/Glycerol (GL)/Halloysite Nanotube (HNT) Nanocomposite Films for Sustainable Food Packaging. *Frontiers in Materials* 2019. Vol. 6:58.
- [9] Мирзоирова В. А., Мухамедиев М. Г. Получение биоразлагаемых композиционных пленок на основе крахмала и поливинилового спирта. *Universum: химия и биология* 2022. № 11–2 (101). [Mirzoirova V. A., Mukhamediev M. G. Production of biodegradable composite films based on starch and polyvinyl alcohol. *Universum: Chemistry and Biology* 2022. No. 11–2 (101). (In Rus.)]
- [10] Труфакина Л. М. Свойства полимерных композитов на основе поливинилового спирта. *Известия ТПУ* 2014. № 3. С. 92–97. [Trufakina L. M. Properties of polymer composites based on polyvinyl alcohol. *TPU News* 2014. No. 3. P. 92–97. (In Rus.)]
- [11] Islamipour Z. et al. Biodegradable antibacterial and antioxidant nanocomposite films based on dextrin for bioactive food packaging. *J NanostructChem* 2022. No. 12. P. 991–1006.

[12] Ashraq Mohammed Kadim et al. Formation of PVA-PMMA-PAAm blend with various content of dextrin for drug delivery application. *Materials Today: Proceedings 2021*. Vol. 6.

[13] Reza Alipour et al. Skin wound healing acceleration by Ag nanoparticles embedded in PVA/PVP/Pectin/Mafenide acetate composite nanofibers. *Polymer Testing 2019*. Vol. 79.

[14] Криховец А. В., Слободяник В. Г. Упаковочные пленки с антибактериальными свойствами на основе поливинилового спирта. *Технология органических веществ: материалы 85-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием)*. Минск: БГТУ 2021. С. 310–312. [Krikhovets A. V., Slobodyanik V. G. Packaging films with antibacterial properties based on polyvinyl alcohol. *Technology of organic substances: materials of the 85th Scientific and Technical Conference of faculty, researchers and postgraduates (with international participation)*. Minsk: BSTU 2021. P. 310–312. (In Rus.)]

[15] Edi Syafri et al. Effect of ultrafine grinding and ultrasonication duration on the performance of polyvinyl alcohol (PVA) agave gigantea cellulose micro fiber (CMF) bio-composite film. *Journal of Natural Fibers 2023*. Vol. 20(1).

[16] Houssine Khalili et al. Bio-Nanocomposite Films Based on Cellulose Nanocrystals Filled Polyvinyl Alcohol/Alginate Polymer Blend. *Journal of Fibers and Polymer Composites 2022*. Vol. 1(2). P. 77–96.

[17] Кузьмин А., Радайкина Е., Конаков А., Радж С. Биоразлагаемые композиты на основе поливинилового спирта, модифицированного растительными отходами. *Экология и промышленность России 2023*. Т. 27(9). С. 22–27. [Kuzmin A., Radaikina E., Konakov A., Raj S. Biodegradable composites based on polyvinyl alcohol modified with plant waste. *Ecology and industry of Russia 2023*. Vol. 27(9). P. 22–27. (In Rus.)]

[18] Seungjae Min et al. Gelatin/poly(vinyl alcohol)-based functional films integrated with spent coffee ground-derived carbon dots and grapefruit seed extract for active packaging application. *International Journal of Biological Macromolecules 2023*. Vol. 231(8).

[19] Studenikina L. N., Korchagin V. I., Iushin V. O., Melnikov A. A. Influence of the filler nature on the properties of the composite “polyvinyl alcohol: polysaccharide”. *Sorption and chromatographic processes 2021*. Vol. 21. No. 1. P. 111–118.

[20] Десятков А. В., Пономарев Н. Р., Гончарук Г. П., Оболонкова Е. С., Будницкий Ю. М., Серенко О. А. Влияние размера частиц на механические свойства композитов на основе однородно деформирующегося полимера. *Успехи в химии и химической технологии 2009*. Т. 23. № 5. С. 32–35. [Desyatkov A. V., Ponomarev N. R., Goncharuk G. P., Obolonkova E. S., Budnitsky Yu. M., Serenko O. A. The effect of particle size on the mechanical properties of composites based on a uniformly deformable polymer. *Advances in chemistry and chemical technology 2009*. Vol. 23. No. 5. P. 32–35. (In Rus.)]

EDN: JZFBNG

УДК 54.056/54.057/547.98

Synthesis of Rigid Foams Based on Pine Bark Tannins (*Pinus Sylvestris*)

Vladislav A. Ionin^{*a, b}, Valentin V. Sychev^{a, b},
Valentina S. Borovkova^{a, b}, Anatoly M. Zhizhaev^a,
Olga Yu. Fetisova^a, Oxana P. Taran^{a, b} and Boris N. Kuznetsov^{a, b}
^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
Federal Research Center “Krasnoyarsk Scientific Center of the SB RAS”*
^b*Siberian Federal University
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 02.06.2024, received in revised form 04.08.2024, accepted 05.08.2024

Abstract. In present paper, it is proposed to use tannins ethanol-isolated out of mechanically activated pine bark in synthesis of rigid foams without formaldehyde addition. The results obtained using IR and UV spectroscopy indicate that mechanical activation of the bark leads to a change in the content of hydrolyzed and condensed tannins in pine bark extracts. In particular, the composition of extracts obtained from bark activated by energy-tensed AGO-2 retains the highest content of hydrolyzable and condensed tannins, which amount to 62 and 9.4 mg/g of bark, respectively. Using the GPC method, it was established that obtained pine bark tannins being oligomeric: their molecular weight distribution has a bimodal shape with the peaks in 500 and 1000 g/mol regions.

Synthesized by so-condensation via furfuryl alcohol tannin-containing rigid foams (TCRF) possess a cellular-type structure with a smooth surface and partially open cavities up to 10 μm , as detected using SEM. The bulk density of the TCRF lies in range 0.64–0.82 g/cm³, and their specific compressive strength is about 11.8–19.9 kg/cm². It was revealed that calculated thermal conductivity coefficient of the TCRF, which varies in range of 0.129–0.185 W/(m•K), compared to known analogues, is close to aerated concrete with thermal conductivity 0.1–0.3 W/(m•K).

Thermal stability of the TCRF in an argon atmosphere indicates that in the 30–800 °C temperature range samples thermal decomposition proceeds uniformly without a sharp mass loss with a low activation energy (10.6–12.6 kJ/mol). The carbon residues yield of the samples after TGA/DSC performed varies in range 42–49 wt.%.

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: ionin.va@icct.krasn.ru

Keywords: pine bark, tannins, furfuryl alcohol, rigid foams, performance properties.

Acknowledgments. The research was funded by the Krasnoyarsk Regional Fund of Science, project “Development of heat-insulating tannin-containing rigid foams for the Far North and Arctic applications” No. 20231114–06422 and within the framework of government project № FWES-2021–0017 of the Institute of Chemistry and Chemical Technology of the SB RAS. This study was performed using the equipment of the Krasnoyarsk Regional Centre for Collective Use, Krasnoyarsk Scientific Center, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

Citation: Ionin V. A., Sychev V. V., Borovkova V. S., Zhizhaev A. M., Fetisova O. Yu., Taran O. P., Kuznetsov B. N. Synthesis of rigid foams based on pine bark tannins (*Pinus Sylvestris*). J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2024, 17(3), 362–375. EDN: JZFBNG



Синтез твердых пен на основе танинов коры сосны (*Pinus Sylvestris*)

**В. А. Ионин^{а, б}, В. В. Сычев^{а, б},
В. С. Боровкова^{а, б}, А. М. Жижаев^а,
О. Ю. Фетисова^а, О. П. Таран^{а, б}, Б. Н. Кузнецов^{а, б}**
*^аИнститут химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ КНЦ СО РАН
^бСибирский федеральный университет
Российская Федерация, Красноярск*

Аннотация. В настоящей работе предложено использовать танины, выделенные этанолом из механически активированной коры сосны, в синтезе твердых пен без добавления формальдегида. Результаты, полученные методом ИК- и УФ-спектроскопии, свидетельствуют о том, что механическая активация коры приводит к изменению содержания гидролизуемых и конденсированных танинов в экстрактах коры сосны. В частности, в составе экстрактов, полученных из коры, активированной в энергонапряженной мельнице АГО-2, сохраняется наибольшее содержание гидролизуемых и конденсированных танинов, которые составляют 62 и 9,4 мг/г коры соответственно. Методом ГПХ установлено, что полученные танины коры сосны являются олигомерами: их молекулярно-массовое распределение обладает бимодальной формой с пиками в областях 500 и 1000 г/моль. Синтезированные соконденсацией с фурфуроловым спиртом танин-содержащие твердые пены (ТСТП) обладают структурой ячеистого типа с гладкой поверхностью и частично открытыми полостями размерами до 10 мкм, что обнаружено с использованием СЭМ. Насыпная плотность ТСТП находится в пределах 0,64–0,82 г/см³, а их удельная прочность на сжатие составляет около 11,8–19,9 кг/см². Выявлено, что расчетный коэффициент теплопроводности ТСТП, варьирующийся в диапазоне 0,129–0,185 Вт/(м·К), по сравнению с известными аналогами близок к газобетону с теплопроводностью 0,1–0,3 Вт/(м·К).

Термическая стабильность ТСТП в атмосфере аргона свидетельствует о том, что в интервале температур 30–800 °С термическое разложение образцов протекает равномерно без резкой потери массы с низкой энергией активации (10,6–12,6 кДж/моль). Выход углеродных остатков образцов после ТГА/ДСК варьируется в пределах 42–49 мас.%.

Ключевые слова: кора сосны, танины, фурфуроловый спирт, твердые пены, эксплуатационные свойства.

Благодарности. Исследование выполнено при финансовой поддержке Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности, проект «Разработка теплоизолирующих танин-содержащих твердых пен для эксплуатации в условиях Крайнего Севера и Арктики» № 20231114–06422, а также в рамках государственного задания № FWES-2021–0017 Института химии и химической технологии СО РАН. Данная работа проведена с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Цитирование: Ионин В. А., Сычев В. В., Боровкова В. С., Жижаяев А. М., Фетисова О. Ю., Таран О. П., Кузнецов Б. Н. Синтез твердых пен на основе танинов коры сосны (*Pinus Sylvestris*). Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2024, 17(3). С. 362–375. EDN: JZFBNG

Введение

Полимеры с низкой плотностью и высокой прочностью представляют собой современные функциональные материалы, используемые повсеместно в качестве рабочих элементов, деталей устройств и приборов [1, 2]. Для производства таких материалов преимущественно применяются органические реагенты, полученные из ископаемого углеродсодержащего сырья. В последние годы возрос интерес к использованию нетоксичных компонентов растительного происхождения для получения пористых материалов. К числу таких реагентов относятся легкоизвлекаемые из растительного сырья танины, которые подразделяют на гидролизуемые и конденсированные [3, 4].

Гидролизуемые танины представляют собой полиэфирные соединения галловой кислоты или эллаговой кислоты (галлотанины и эллаготанины соответственно), связанные с молекулами моносахаридов [5, 6] (рис. 1 дополнительных материалов). Данные танины подвергаются гидролизу в присутствии минеральных кислот, откуда и берут свое название.

Конденсированные танины обладают олигомерным характером и не способны к гидролизу до более простых соединений. Однако они склонны к реакциям конденсации по механизму окислительной сшивки, взаимодействуя с макромолекулами [5, 6] и способны образовывать хелатные комплексы с металлами. Конденсированные танины условно классифицируют по родственным им многоатомным фенолам (флавоноидам), присутствующим в растительном сырье – проантоцианидину, продельфинидину, профисетинидину и проробинетинидину (рис. 2 дополнительных материалов).

Низкая токсичность и высокая биосовместимость конденсированных танинов способствует их применению в пищевой промышленности, а также в других областях [7, 8]. Высокая активность флавоноидов катехинового типа в реакциях конденсации с образованием сложных

комплексов танинов с молекулярной массой, превышающей 25000 г/моль, представляет потенциальный интерес для синтеза органических функциональных материалов.

Полифенольная природа танинов позволяет предположить их способность вступать в характерные реакции поликонденсации. Одной из наиболее характерных для фенольных соединений является реакция поликонденсации с формальдегидом, которая была подробно изучена в работе [9]. Авторы предположили, что образующийся вспененный материал получен за счет непосредственного взаимодействия конденсированных танинов с формальдегидом в присутствии катализатора отверждения (п-толуолсульфокислоты) (рис. 3 дополнительных материалов), а его инертность и плотность пористой структуры может быть использована в дальнейшем для изоляционных материалов.

Одним из главных недостатков данного состава является высокая способность формальдегида деактивировать структуры танинов во время сшивки, что приводит к их низкой подвижности в реакции, приводящей к неполной полимеризации материала [10].

Известны и другие примеры синтеза танин-содержащих пористых материалов [11–14]. В частности, отверждении смеси танинов с фурфуроловым спиртом в результате экзотермической реакции образуются поры за счет испарения вспенивающего агента. Получаемые таким образом твердые пены представляют альтернативу традиционно используемым пористым полиуретановым материалам [15, 16]. Фурфуроловый спирт, ввиду своей ароматичности и способности легко окисляться до фурфура, аналогично формальдегиду вступает в реакции окислительной сшивки. Влияние природы растительных танинов на свойства синтезируемых на их основе функциональных материалов до настоящего времени мало исследовано [17].

В настоящей работе сопоставлены характеристики танинов, выделенных из коры *Сосны Обыкновенной* (*Pinus Sylvestris*) семейства *Сосновые* (*Pinaceae*), активированной различными методами, а также подробно описаны свойства танин-содержащих твердых пен (ТСТП), полученных на их основе.

Экспериментальная часть

Выделение танинов из коры сосны

Кору сосны, предварительно механически активированную в центробежной и энергонапряженной (АГО-2) мельницах, а также методом взрывного автогидролиза, подвергли обработке гексаном в аппарате Сокслета, аналогично предыдущим работам [18, 19] с целью удаления смолистых веществ. Далее из высушенного при температуре 105 °С до постоянной массы твердого остатка коры экстрагировали 70 % этанолом танины в аппарате Сокслета. Выделенные экстракты концентрировали под вакуумом и определяли выход с учетом равновесной влажности в твердом остатке коры.

Методы исследования танинов

Регистрация ИК-спектров танинов выполнена на ИК-Фурье-спектрометре IR Tracer-100 (Shimadzu, Япония) в области 4000–400 см⁻¹. Образцы готовили в виде таблеток в матрице бромистого калия при одинаковых условиях (2 мг на 1000 мг бромид калия). Полученная спектральная информация была обработана с помощью пакета программ LabSolutions IR.

Средневесовую молекулярную массу (M_w), среднечисловую молекулярную массу (M_n) и полидисперсность образцов таннинов определяли с помощью метода гель-проникающей хроматографии с использованием хроматографа Agilent 1260 Infinity II Multi-Detector GPC/SEC System с тройным детектированием: рефрактометром (RI), вискозиметром (VS) и светорассеянием (LS). Разделение проводили на колонке PLgel Mixed-E с использованием в качестве подвижной фазы тетрагидрофурана, стабилизированного 250 ppm ВНТ.

Общее содержание гидролизуемых таннинов в выделенных экстрактах определяли с использованием модифицированной методики [20]. Содержание конденсированных таннинов в выделенных дубильных веществах определяли с использованием модифицированного «ванилинового» метода [21] (приведены в дополнительных материалах к статье).

Синтез таннин-содержащих твердых пен

Образцы твердых пен синтезировали следующим образом: к 6 г таннинов, выделенных из коры сосны, добавляли 7 мл фурфуроливого спирта и 3 мл воды. Смесь постоянно перемешивали со скоростью 500 об/мин для получения гомогенного раствора. Через 2 минуты в полученный раствор добавили 0,3 г поливинилового спирта, 0,5 мл диэтилового эфира (в качестве вспенивающего агента) и перемешивали еще 1 минуту. В качестве катализатора отверждения использовали 1,5 г 67 % водного раствора *p*-толуолсульфокислоты, после добавления которого реакционную смесь перемешивали еще в течение 30 с, а затем перелили в цилиндрическую форму ($h = 28$ мм, $d = 12$ мм) и накрывали фольгой. В результате самопроизвольной экзотермической реакции раствор затвердевает и вспенивается в течение 10 минут. Полученные образцы твердых пен промывали дистиллированной водой и выдерживали в течение 12 часов в сушильном шкафу при 60 °С для удаления остаточного растворителя.

Методы исследования таннин-содержащих твердых пен

Морфологию полученных твердых пен охарактеризовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием настольного растрового электронного микроскопа TM4000 (Hitachi, Япония, 2019).

Кажущуюся (насыпную) плотность твердых пен (г/см^3) рассчитывали как среднюю из трех параллельных измерений соотношения веса измельченного образца к занимаемому им объему. Общую пористость образцов (W , отн.%) рассчитывали с учетом имеющихся литературных данных о типичных средних значениях истинной плотности таннин-содержащих твердых пен ($\rho_{\text{ист}}$, г/см^3), определенное пикнометрическим методом, которое находится в области значений $1,46 \text{ г/см}^3$ [22]. Формулы, используемые для расчётов общей пористости образцов и предела прочности на сжатие, приведены в дополнительных материалах.

Элементный состав синтезированных твердых пен определяли с использованием элементного анализатора Vario EL cube (ELEMENTAR, Германия). При определении элементов CHNS использовались газы кислород (99,995 %) и гелий (99,995 %). Температура печи сжигания составляла 1150 °С. Для анализа содержания кислорода использовали разложение образца в графитовом тигле при 1170 °С. Масса исследуемого образца составляла 3–6 мг.

Термогравиметрический анализ проводили в корундовом тигле с использованием прибора STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH, Германия) в диапазоне температур от 30 до 900 °С в по-

токе аргона со скоростью нагрева 10 °С/мин. Результаты измерений обрабатывали с помощью программного пакета NETZSCH Proteus Thermal Analysis 5.1.0, поставляемого вместе с прибором.

Кинетику пиролиза твердых пен рассчитывали с помощью метода Коутса-Редферна аналогично [23]. Расчет энергии активации пиролиза производили по формуле (1):

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E_a}{RT}} f(\alpha), \quad (1)$$

где A – предэкспоненциальный множитель (с-1); β – скорость нагрева (град/мин); E_a – энергия активации (Дж/моль); R – универсальная газовая постоянная (Дж/моль·К); T – температура (К); $f(\alpha)$ – математическая модель безразмерной кинетической функции, зависящая от типа и механизма реакции; степень превращения вещества $\alpha = (m_0 - m)/(m_0 - m_f)$, где m_0 и m_f – исходная и конечная масса образца; m – масса образца в точке измерения.

Коэффициент теплопроводности ТСПП рассчитан по эмпирической формуле В. П. Некрасова [24] (2):

$$\lambda = 1.16\sqrt{0.0196 + 0.22\rho^2} - 0.16, \text{ Вт/(м}\cdot\text{°С)}, \quad (2)$$

где ρ – относительная плотность материала, г/см³.

Результаты и обсуждение

ИК-спектроскопическое исследование выделенных таннинов

ИК-спектры образцов таннинов, выделенных из коры сосны, приведенные на рис. 6 дополнительных материалов, обладают схожим профилем.

В области 3500–3300 см⁻¹ присутствуют интенсивные полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям ОН-группы фенольных соединений, участвующих в образовании водородных связей. Полосы поглощения в области 3000–2800 см⁻¹ относятся к колебаниям связи С-Н в алкильных функциональных группах [25, 26]. О наличии карбоксильных или сложноэфирных групп остатков галловой кислоты свидетельствует наличие полос поглощения в области 1704 см⁻¹, соответствующих валентным колебаниям связи С=О [27], а п.п. в области 1614, 1518 и 1373 см⁻¹ напрямую связаны с валентными колебаниями С-С связей, характерных для конденсированных таннинов ароматичностью колец «А» и «В».

В рамках данной работы наиболее значимым является изменение п.п. в области 1280–1150 см⁻¹ обусловленных вкладом асимметричного колебания С-О-С связей [28] в эфирах гидролизующих таннинов, максимальное содержание которых характерно для таннинов, выделенных из необработанной коры, а минимальное – для таннинов, выделенных из коры, активированной взрывным автогидролизом. Аналогично валентные колебания в области 1080–1030 см⁻¹ связей С-О, присутствующих в неароматичной кольцевой структуре «С»-кольца конденсированных таннинов [26], также минимальны для коры, активированной взрывным автогидролизом, что свидетельствует о разложении таннинов в процессе механической активации.

Молекулярно-массовые характеристики выделенных таннинов

Сведения о молекулярно-массовом распределении таннинов, выделенных из коры сосны, получены методом гель-проникающей хроматографии (рис. 7 дополнительных материалов).

Анализ методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) указывает на олигомерный характер выделенных из коры сосны таннинов: молекулярно-массовое распределение имеет бимодальную форму с пиками в области 500 и 1000 г/моль. Также выявлено, что используемый вид механической активации практически не влияет на молекулярно-массовые характеристики выделенных таннинов.

*Определение содержания гидролизуемой
и конденсированной составляющей выделенных таннинов*

Из литературы известно, что содержание гидролизуемой составляющей и конденсированных таннинов зависит от возраста, условий произрастания и может отличаться для разных участков одного и того же дерева [29]. Вышеупомянутые характеристики, присущие для выделенных в ходе работы экстрактов, определены с использованием реактива Фолина-Чокальтоу, а также «ванилинового» метода, и приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики таннинов (Т), выделенных из коры сосны 1) неактивированной; 2) активированной в барабанной мельнице; 3) активированной взрывным автогидролизом; 4) активированной в энергонапряженной мельнице АГО-2

Table 1. Properties of tannins isolated from pine bark: 1) non-activated; 2) activated in a drum mill; 3) activated by explosive autohydrolysis; 4) activated in energy-intensive mill AGO-2

| Образец | Mn | Mw г/моль | PDI | Общее содержание гидролизуемых таннинов, мг/г коры | Содержание конденсированных таннинов, мг/г коры |
|---------|-----|--------------|------|--|---|
| T1 | 515 | 1397 | 2.71 | 91±15 | 8,7±1,9 |
| T2 | 503 | 1298 | 2.58 | 50±22 | 4,5±1,1 |
| T3 | 427 | 863 | 2.02 | 46±19 | 3,5±0,4 |
| T4 | 505 | 1335 | 2.64 | 62±21 | 9,4±0,8 |

Во всех выделенных таннинах среднее содержание гидролизуемых соединений, определенных относительно аналитического стандарта галловой кислоты, составляет не более 62 мг/г коры, а конденсированных таннинов – не более 9,4 мг/г коры, что, очевидно, свидетельствует о преобладании в составе выделенных таннинов гидролизуемых элементарных звеньев [6].

Наибольшее содержание гидролизуемых таннинов обнаружено в экстрактах, выделенных из необработанной коры сосны (91±15 мг/г коры), а наименьшее (46±19 мг/г коры) – в таннинах, выделенных из коры сосны, активированной методом взрывного автогидролиза. Это напрямую связано с особенностями метода: при активации коры водяным паром под давлением происходит гидролиз кислородсодержащих соединений с их последующим высвобождением [30].

Синтез таннин-содержащих твердых пен

Выделенные из механически активированной коры сосны таннины использовали для синтеза твердых пен с использованием фурфуроливого спирта в качестве сшивающего агента. Известно, что в присутствии катализатора отверждения – п-толуолсульфокислоты протекает

поликонденсация фурфурилового спирта с образованием фурановых смол, которые в дальнейшем способны «сшиться» с таннинами [31]. Поскольку в составе выделенных из коры сосны таннинов обнаружены как гидролизуемые таннины, представленные полиэфирами галловой кислоты, так и конденсированные таннины (которые способны полимеризоваться с образованием $-C-C-$ связей), предложен следующий механизм их сочетания с образованием полимерного каркаса (рис. 8 дополнительных материалов).

Морфология и микроструктура таннин-содержащих твердых пен

Методом СЭМ (рис. 1) была изучена морфология поверхности таннин-фурфуроловых материалов и установлено, что полученные образцы представляют собой твердые пены с однородными круглыми полостями (рис. 1–1, 2).

Внутренний объем этих образцов (рис. 1–3, 4) состоит из тесно связанных сферических ячеек размером до 10 мкм, которые разделены между собой тонкими стенками каркаса и являются открытыми. Образование этих ячеек, очевидно, происходит в процессе вспенивания и отверждения материала.

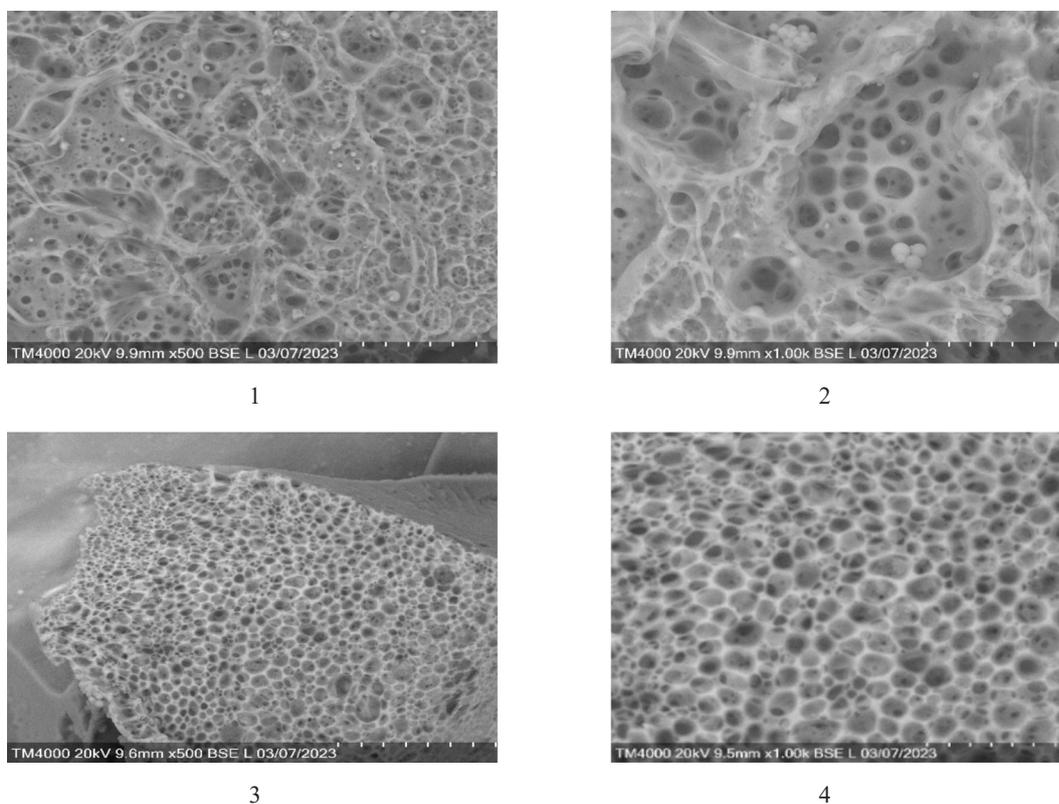


Рис. 1. СЭМ-изображения образца ТСТП: 1) поверхность образца, увеличение $\times 500$; 2) поверхность образца и полости в нем, увеличение $\times 1000$; 3) образец в сечении, увеличение $\times 500$; 4) образец в сечении, увеличение $\times 1000$

Fig. 1. SEM images of a TCRF: 1) sample surface, magnification $\times 500$; 2) the surface of the sample and the cavity in it, magnification $\times 1000$; 3) cross-section of sample, magnification $\times 500$; 4) cross-section of the sample, magnification $\times 1000$

Физико-механические характеристики таннин-содержащих твердых пен

Механическая прочность подобных материалов напрямую коррелирует с плотностью и пористостью образца, которые можно регулировать путем вариации количества вспенивающего агента или отверждающих компонентов в реакционной смеси [12, 32–34]. Экспериментально определенные и расчетные средние значения некоторых физико-механических характеристик ТСТП приведены в табл. 2.

С учетом истинной плотности каркаса, зафиксированной для твердых пен, полученных из таннинов квебрахо [22], можно сделать заключение о том, что твердые пены на основе таннинов коры сосны обладают более плотной пористой структурой и меньшей пористостью.

Выявлено, что наибольшей теплопроводностью обладает образец ТСТП на основе таннинов, выделенных из неактивированной коры сосны, что напрямую связано с плотностью полученных пен. При сравнении полученных результатов расчетного коэффициента теплопроводности с известными аналогами выявлено, что полученный материал приближен по данному параметру к газобетону, теплопроводность которого изменяется в диапазоне 0,1–0,3 Вт/(м·К) [35].

Атомные соотношения в синтезированных материалах, полученные с применением элементного (CHNSO) анализа (табл. 3), позволяют судить об изменении доли углерода и кислорода в составе исходных таннинов и их влиянии на результирующий состав.

Наблюдаемые различия в соотношениях О/С в синтезированных ТСТП напрямую связаны с методом активации коры, из которой были выделены таннины: при активации сырья может происходить гидролиз с высвобождением кислородсодержащих соединений из гемицеллюлоз [30], которые попадают в экстракты таннинов и в последствие приводит к увеличению О/С со-

Таблица 2. Физико-механические характеристики ТСТП

Table 2. TCRF physico-mechanical properties

| Образец | Насыпная плотность ($\rho_{\text{каж}}$), г/см ³ | Относительная плотность, % ($\rho_{\text{каж}}/\rho_{\text{ист}}$) | Общая пористость, % | Удельная прочность на сжатие, кг/см ² | Расчетный коэффициент теплопроводности (λ), Вт/(м·К) |
|---------|---|--|---------------------|--|--|
| ТСТП 1 | 0,82±0,14 | 56±14 | 44±14 | 14,5±5,4 | 0,185 |
| ТСТП 2 | 0,66±0,15 | 45±15 | 55±13 | 19,9±6,2 | 0,134 |
| ТСТП 3 | 0,67±0,13 | 46±13 | 64±13 | 11,8±2,1 | 0,138 |
| ТСТП 4 | 0,64±0,14 | 44±14 | 56±13 | 15,3±4,8 | 0,129 |

Таблица 3. Элементный состав синтезированных ТСТП

Table 3. Elemental composition of synthesized TCRF

| Образец | Содержание элементов, мас.% | | | | | |
|---------|-----------------------------|------|------|------------------|-------|-------|
| | C | H | S | O _{dif} | H/C | O/C |
| ТСТП 1 | 56.69 | 4.61 | 1.47 | 37.23 | 0.976 | 0.493 |
| ТСТП 2 | 56.10 | 4.73 | 1.60 | 37.06 | 1.012 | 0.495 |
| ТСТП 3 | 54.94 | 4.62 | 1.59 | 38.85 | 1.009 | 0.530 |
| ТСТП 4 | 57.89 | 4.88 | 1.61 | 35.62 | 1.012 | 0.461 |

отношения в ТСТП до 0.530. Присутствие в образцах полученных материалов незначительного количества серы соответствует используемому количеству катализатора отверждения в реакционной массе – *p*-толуолсульфокислоты.

Терморазложение таннин-содержащих твердых пен

Термохимические свойства образцов ТСТП изучены методом ТГА/ДСК. Профили терморазложения образцов в интервале температур 30–800 °С приведены на рис. 2.

Первоначальная незначительная потеря массы при достижении 100 °С обусловлена процессами десорбции и испарения влаги из пор образцов.

Начальные температуры разложения образцов ТСТП, которым соответствует 5 %-ая потеря массы вещества, находятся в интервале 150–200 °С. В целом профили терморазложения всех образцов имеют схожий вид, а сам процесс протекает равномерно, без интенсивных изменений тепловых эффектов и резкой потери массы.

Скорость потери массы постоянна в диапазоне температур вплоть до 600 °С, где процесс убыли массы замедляется вследствие формирования термически устойчивых продуктов деградации и завершается к 800 °С с образованием углеродного остатка, выход которого варьируется в диапазоне 42–49 мас.% для образцов ТСТП 1–4 соответственно. Для образца ТСТП 4 наблюдается резкое изменение энергии теплоты фазовых превращений в диапазоне температур 600–800 °С.

Полученные результаты ТГА/ДСК синтезированных ТСТП использованы для расчета минимальной и максимальной энергии активации пиролиза в интервале температур разложения 200–600 °С (рис. 3).

$$E_{\text{акт}} (\text{макс}) = 12,6 \text{ кДж/моль}; \quad E_{\text{акт}} (\text{мин}) = 10,6 \text{ кДж/моль};$$

Ввиду того, что процесс пиролиза ТСТП включает целый ряд одновременно и/или последовательно протекающих химических реакций, сопровождаемых потерей массы, основную

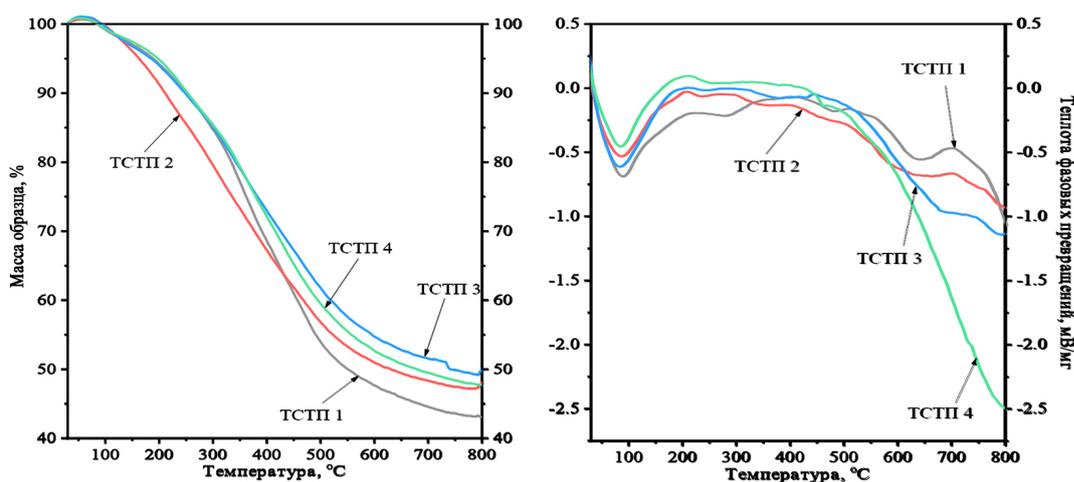


Рис. 2. ТГА/ДСК профили терморазложения образцов ТСТП

Fig. 2. TGA/DSC profiles of TCRF samples thermal decomposition

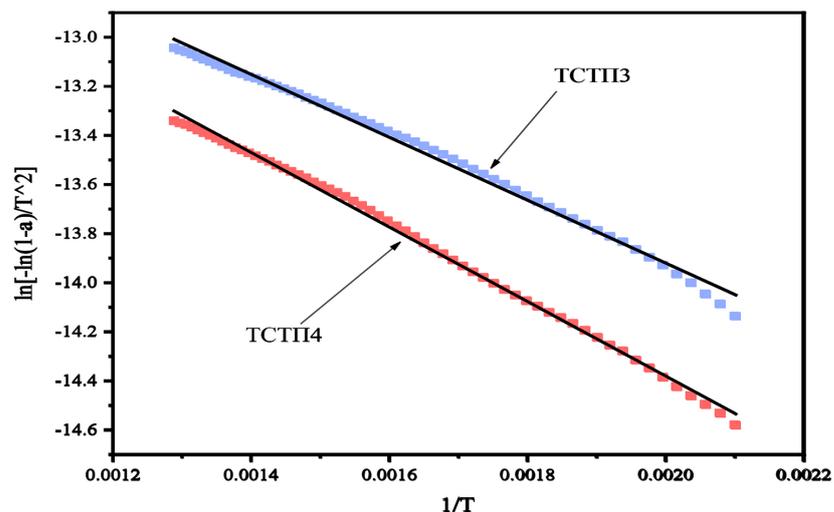


Рис. 3. Кинетические кривые пиролиза образцов ТСПП

Fig. 3. Kinetic curves of TCRF samples pyrolysis

кинетическую характеристику процесса пиролиза (энергию активации) следует рассматривать как кажущийся параметр. Выявлено, что наименьшей энергией активации обладает образец ТСПП 4, что, очевидно, вызвано более активным участием компонентов образца в фазовых превращениях в исследуемом температурном диапазоне.

Заключение

Установлена возможность применения таннинов, выделенных этанолом из механически активированной коры сосны для получения органических твердых пен с использованием фурфуролового спирта (менее токсичного, чем формальдегид), в качестве сшивающего агента.

Выделенные таннины были охарактеризованы методами физико-химического анализа: УФ- и ИК-спектроскопии, а также ГПХ. Установлено, что способ механической активации коры влияет на содержание гидролизуемых и конденсированных таннинов в этанольных экстрактах коры сосны. В составе всех экстрактов преобладают гидролизуемые таннины. В частности, в составе экстрактов коры, активированной в энергонапряженной мельнице АГО-2, содержание гидролизуемых и конденсированных таннинов составляет 62 и 9,4 мг/г коры соответственно. Методом гель-проникающей хроматографии установлено, что выделенные из коры сосны таннины являются олигомерами, а их молекулярно-массовое распределение – бимодальное с пиками в области 500 и 1000 г/моль.

Соконденсацией таннинов с фурфуроловым спиртом получены таннин-содержащие твердые пены ячеистого типа с гладкой поверхностью и частично открытыми полостями размерами до 10 мкм. Для серии синтезированных ТСПП характерна насыпная плотность 0,64–0,82 г/см³, которая напрямую зависит от характера протекающих сшивок и плотности упаковки ячеек в материале. Удельная прочность образцов на сжатие составляет около 11,8–19,9 кг/см² и может быть в дальнейшем улучшена с использованием армирующих материалов добавок. При сравнении полученных результатов расчетного коэффициента теплопроводности ТСПП, кото-

рый находится в диапазоне 0,129–0,185 Вт/(м·К) с известными аналогами, выявлено, что полученный материал приближен по данному параметру к газобетону, теплопроводность которого изменяется в диапазоне 0,1–0,3 Вт/(м·К).

Сопоставление термической устойчивости органических твердых пен в атмосфере аргона показало, что процесс терморазложения образцов протекает с равномерной потерей массы. Отсутствие значимых тепловых эффектов в диапазоне температур 30–800 °С и низкой энергией активации (10,6–12,6 кДж/моль) характерно для всех полученных образцов. Процесс терморазложения завершается к 800 °С с образованием углеродного остатка, выход которого варьируется в диапазоне 42–49 мас. %.

Дополнительные материалы



Список литературы / References

- [1] Li N., Yang H. Construction of natural polymeric imprinted materials and their applications in water treatment: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 2021. Vol. 403, p. 123643.
- [2] Link M., Kolbitsch C., Tondi G., Ebner M., Wieland S., Petutschnigg A. Formaldehyde-free tannin-based foams and their use as lightweight panels. *Bioresources*, 2011. Vol. 6, P. 4218–4228.
- [3] Liao J., Brosse N., Hoppe S., Zhou X., Xi X., Du G., Pizzi A. Interfacial improvement of poly (lactic acid)/tannin acetate composites via radical initiated polymerization. *Industrial Crops and Products*, 2021. Vol. 159, p. 113068.
- [4] Hemingway R.W., Karchesy J.J. Chemistry and significance of condensed tannins. Springer Science & Business Media. 2012: p. 553.
- [5] Girard A.L., Awika J.M. Impact of condensed tannin interactions with grain proteins and non-starch polysaccharides on batter system properties. *Food Chemistry*, 2021. Vol. 359, p. 129969.
- [6] Girard A.L., Teferra T., Awika J.M. Effects of condensed vs hydrolysable tannins on gluten film strength and stability. *Food Hydrocolloids*, 2019. Vol. 89, P. 36–43.
- [7] Harbertson J.F., Parpinello G.P., Heymann H., Downey M.O. Impact of exogenous tannin additions on wine chemistry and wine sensory character. *Food Chemistry*, 2012. Vol. 131(3), P. 999–1008.
- [8] Frazier R.A., Deaville E.R., Green R.J., Stringano E., Willoughby I., Plant J., Mueller-Harvey I. Interactions of tea tannins and condensed tannins with proteins. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 2010. Vol. 51(2), P. 490–495.
- [9] Meikleham N.E., Pizzi A. Acid- and alkali-catalyzed tannin-based rigid foams. *Journal of Applied Polymer Science*, 1994. Vol. 53, P. 1547–1556.
- [10] Basso M.C., Li X., Fierro V., Celzard A. Green, Formaldehyde-Free, Foams For Thermal Insulation. *Advanced Materials Letters*, 2011. Vol. 2, P. 378–382.
- [11] Basso M.C., Giovando S., Pizzi A., Celzard A., Fierro V. Tannin/furanic foams without blowing agents and formaldehyde. *Industrial Crops and Products*, 2013. Vol. 49, P. 17–22.

- [12] Li X., Basso M.C., Fierro V., Pizzi A., Celzard A. Chemical Modification of Tannin/Furanic Rigid Foams by Isocyanates and Polyurethanes. *Maderas: Ciencia y Tecnología*, 2012. Vol. 14, P. 257–265.
- [13] Szczurek A., Fierro V., Pizzi A., Stauber M., Celzard A. A new method for preparing tannin-based foams. *Industrial Crops and Products*, 2014. Vol. 54, P. 40–53.
- [14] Szczurek A., Fierro V., Medjahdi G., Celzard A. Carbon aerogels prepared by autocondensation of flavonoid tannin. 2019. Vol. 2, P. 72–84.
- [15] Tondi G., Johansson M., Leijonmarck S., Trey S. Tannin based foams modified to be semi-conductive: Synthesis and characterization. *Progress in Organic Coatings*, 2015. Vol. 78, P. 488–493.
- [16] Sánchez-Martín J., Beltran-Heredia J., Delgado-Regana A., Rodriguez-Gonzalez M.A., Rubio-Alonso F. Optimization of tannin rigid foam as adsorbents for wastewater treatment. *Industrial Crops and Products*, 2013. Vol. 49, P. 507–514.
- [17] Wang X., Jang J., Su Ya., Liu J., Zhang H., He Zh., Ni Yo. Starting materials, processes and characteristics of bio-based foams: A review. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 2024. Vol. 9(2), P. 160–173.
- [18] Веприкова Е.В., Ионин В.А., Белаш М.Ю., Скрипников А.М., Левданский А.В., Таран О.П. Влияние различных способов механической активации на выход экстрактивных веществ из коры сосны. *Журнал СВУ. Химия*, 2020. Т. 13(3): P. 430–446. [Veprikova E. V., Ionin V.A., Belash M. Yu., Skripnikov A.M., Levdanskiy A.V., Taran O.P. Influence Different Methods of Mechanical Activation on Yield Extractive Substances from Pine Bark. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 2020. Vol. 13(3), C. 430–446 (in Rus.)].
- [19] Ionin V.A., Kazachenko A.S., Skripnikov A.M., Veprikova E.V., Belash M. Yu., Taran O.P. Experimental and Mathematical Optimization of the β -Sitosterol extraction from Mechanically Activated Pine Bark. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 2021. Vol. 14(3), P. 302–314.
- [20] Singleton V.L., Rossi J.A. Colorimetry of Total Phenolics with Phosphomolybdic-Phosphotungstic Acid Reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, 1965.
- [21] Broadhurst R., Jones W. Analysis of condensed tannins using acidified vanillin. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 1978. Vol. 29, P. 788–794.
- [22] Martinez de Yuso A., Lagel M. C., Pizzi A., Fierro V., Celzard A. Structure and properties of rigid foams derived from quebracho tannin. *Materials & Design*, 2014. Vol. 63, P. 208–212.
- [23] Фетисова О.Ю., Микова Н.М., Таран О.П. Оценка применимости модельных и без-модельных методов кинетического анализа неизотермического пиролиза коры пихты. *Кинетика и катализ*, 2020. Т. 61, С. 804–811. [Fetisova O. Yu., Mikova N.M., Taran O.P. Assessment of the Applicability of Model-Fitting and Model-Free Methods of Kinetic Analysis of Nonisothermal Pyrolysis of Fir Bark. *Kinetics and Catalysis*. 2020. Vol. 61, P. 804–811 (in Rus.)].
- [24] Baranova A., Ryabkov I. Investigation of thermal conductivity of non-autoclaved foam concrete based on microsilica. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2019. Vol. 667, p. 012010.
- [25] Kyraleou M., Pappas C., Voskidi E., Kotseridis Yo., Basalekou M., Tarantilis P. A., Kallithraka S. Diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy for simultaneous quantification of total phenolics and condensed tannins contained in grape seeds. *Industrial Crops and Products*, 2015. Vol. 74, P. 784–791.

- [26] Ping L., Pizzi A., Guo Zh. D., Brosse N. Condensed tannins from grape pomace: Characterization by FTIR and MALDI TOF and production of environment friendly wood adhesive. *Industrial Crops and Products*, 2012. Vol. 40(1), P. 13–20.
- [27] Socrates G., The carbonyl group. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, 2001. P. 120–131.
- [28] Socrates G., Ethers: G1-O-G2 group. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, 2001. P. 100–104.
- [29] Alonso-amelot M.E., Oliveros-Bastidas A.d.J., Calcagno-Pisarelli M.P. Phenolics and condensed tannins of high altitude Pteridium arachnoideum in relation to sunlight exposure, elevation, and rain regime. *Biochemical Systematics and Ecology*, 2007. Vol. 35, P. 1–10.
- [30] Rahmati S., Atanda L., Deshan A.D.K., Moghaddam L., Dubal D., Doherty W., Ostrikov K. A green process for producing xylooligosaccharides via autohydrolysis of plasma-treated sugarcane bagasse. *Industrial Crops and Products*, 2023. Vol. 198, p. 116690.
- [31] Szczurek A., Fierro V., Thebault M., Pizzi A., Celzard A. Structure and properties of poly(furfuryl alcohol)-tannin polyHIPEs. *European Polymer Journal*, 2016. Vol. 78, P. 195–212.
- [32] Li Y., Ren H., Ragauskas A. Rigid polyurethane foam reinforced with cellulose whiskers: Synthesis and characterization. *Nano-Micro Letters*, 2010. Vol. 2, P. 89–94.
- [33] Zhou X., Sain M. M., Oksman K. Semi-rigid biopolyurethane foams based on palm-oil polyol and reinforced with cellulose nanocrystals. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016. Vol. 83, P. 56–62.
- [34] Zhou X., Sethi J., Geng S., Berglund L., Frisk N., Aitomaki Y., Sain M.M., Oksman K. Dispersion and reinforcing effect of carrot nanofibers on biopolyurethane foams. *Materials & Design*, 2016. Vol. 110, P. 526–531.
- [35] Chen G., Li F., Geng J., Jing P., Si Zh. Identification, generation of autoclaved aerated concrete pore structure and simulation of its influence on thermal conductivity. *Construction and Building Materials*, 2021. Vol. 294, p. 123572.

EDN: DMIXZQ

УДК 666.193.2

Study of the Effect of Polymeric Microspheres On the Properties of Oil and Petrol Resistant Rubber

Evgeniy N. Egorov^a, Sergei I. Sandalov^b,
Nikolay I. Kol'tsov^a and Vasily D. Voronchikhin^{*c}

^a*Chuvash State University named after I. N. Ulyanov
Cheboksary, Russian Federation*

^b*Cheboksary Production Association named after V. I. Chapaev
Cheboksary, Russia Federation*

^c*Reshetnev Siberian State University of Science and Technology
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 26.02.2024, received in revised form 04.07.2024, accepted 30.07.2024

Abstract. The effect of hollow polymeric microspheres Expancel 909 DU 80, Expancel 043 DUT 80, Expancel 920 DET 40d25, Expancel 920 DUT 40, Expancel 930 MB 120 and Lega Foam 120 MB on the rheometric parameters of the rubber compound, physical and mechanical and operational properties of oil and petrol resistant rubber was studied. The rubber mixture contained: isoprene SKI-3 and butadiene-methylstyrene SKMS-30ARK caoutchoucs, vulcanizing agent – sulfur; vulcanization accelerators – thiuram D and thiazol 2MBS; vulcanization activators – zinc white, stearin; fillers – carbon black N 220, carbon black T 900, natural chalk; softener – rosin; plasticizer – dibutyl phthalate; scorch retarder – N-nitrosodiphenylamine. The rubber mixture was prepared on laboratory rolls LB 320 160/160 at a roll temperature of 60–70 °C. The vulcanization parameters of the rubber compound were studied on a Mon Tech MDR 3000 Basic rheometer at 150 °C for 30 min in accordance with ASTM D 2084–79. Standard samples for determining physical and mechanical properties were vulcanized at a temperature of 150 °C for 30 min in a P-V-100–3RT-2-PCD type vulcanizing press. The main characteristics of the vulcanizates were determined according to the standards in force in the rubber industry. It has been established that rubber containing Expancel 043 DUT 80 microspheres has the best physical and mechanical properties, high wear resistance and resistance to aggressive hydrocarbon media.

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: vvd-77@mail.ru

ORCID: 0000-0003-1739-3122 (Egorov); 0000-0002-7239-4622 (Sandalov); 0000-0003-2264-1370 (Kol'tsov); 0000-0002-4176-861X (Voronchikhin)

Keywords: polymeric microspheres, isoprene and nitrile butadiene caoutchoucs, oil and petrol resistant rubber, rheometric and physical-mechanical properties.

Citation: Egorov E. N., Sandalov S. I., Kol'tsov N. I., Voronchikhin V. D. Study of the effect of polymeric microspheres on the properties of oil and petrol resistant rubber. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2024, 17(3), 376–382. EDN: DMIXZQ



Исследование влияния полимерных микросфер на свойства маслобензостойкой резины

**Е. Н. Егоров^а, С. И. Сандалов^б,
Н. И. Кольцов^а, В. Д. Ворончихин^в**

*^аЧувашский государственный университет
Российская Федерация, Чебоксары*

*^бЧебоксарское производственное объединение
им. В. И. Чапаева*

Российская Федерация, Чебоксары

*^вСибирский государственный университет науки
и технологий им. ак. М. Ф. Решетнева
Российская Федерация, Красноярск*

Аннотация. Исследовано влияние полых полимерных микросфер Expancel 909 DU 80, Expancel 043 DUT 80, Expancel 920 DET 40d25, Expancel 920 DUT 40, Expancel 930 MB 120 и Lega Foam 120 MB на реометрические показатели резиновой смеси, физико-механические и эксплуатационные свойства маслобензостойкой резины. Резиновая смесь содержала: изопреновый СКИ-3 и бутадиен-метилстирольный СКМС-30АРК каучуки, вулканизирующий агент – серу; ускорители вулканизации – тиурам Д и тиазол 2МБС; активаторы вулканизации – цинковые белила, стеарин; наполнители – технический углерод N 220, технический углерод Т 900, мел природный; мягчитель – канифоль; пластификатор – дибутилфталат; замедлитель подвулканизации – N-нитрозодифениламин. Резиновую смесь готовили на лабораторных вальцах ЛБ 320 160/160 при температуре валков 60–70 °С. Вулканизационные параметры резиновой смеси исследовались на реометре MDR 3000 Basic фирмы «Mon Tech» при 150 °С в течение 30 мин в соответствии с ASTM D 2084–79. Стандартные образцы для определения физико-механических показателей вулканизовали при температуре 150 °С в течение 30 мин в вулканизационном прессе типа P-V-100–3RT-2-PCD. Основные характеристики вулканизатов определяли согласно действующим в резиновой промышленности стандартам. Установлено, что резина, содержащая микросферы Expancel 043 DUT 80, обладает наилучшими физико-механическими свойствами, высокой износостойкостью и устойчивостью к воздействию агрессивных углеводородных сред.

Ключевые слова: полимерные микросферы, изопреновый и бутадиен-нитрильный каучуки, маслобензостойкая резина, реометрические и физико-механические свойства.

Цитирование: Егоров Е. Н., Сандалов С. И., Кольцов Н. И., Ворончихин В. Д. Исследование влияния полимерных микросфер на свойства маслобензостойкой резины. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2024, 17(3). С. 376–382. EDN: DMIXZQ

Введение

Для улучшения эксплуатационных свойств изделий из полимеров и резин в них вводятся полые микросферы [1–6], внешняя оболочка которых изготавливается из неорганических материалов [1–4] и полимеров [5, 6]. К микросферам из неорганических материалов относятся стеклянные, алюмосиликатные микросферы, микросферы из оксидов циркония, диоксида кремния и керамики. Изделия, содержащие микросферы на их основе, характеризуются повышенной износостойкостью и сопротивлением раздиру. Полимерные микросферы изготавливаются из стирола и его сополимеров с неопределёнными соединениями, полиакрилатов, сополимеров этилена с винилацетатом и используются для регулирования и улучшения физико-механических свойств изделий. Среди полимерных микросфер наибольшее практическое применение получили микросферы на основе сополимеров этилена с винилацетатом. В связи с этим в данной статье исследовано влияние микросфер на основе сополимеров этилена с винилацетатом на реометрические, физико-механические и эксплуатационные свойства маслобензостойкой резины.

Экспериментальная часть

В качестве маслобензостойкой резины исследовалась резиновая смесь на основе цис-изопренового СКИ-3 и бутадиен-нитрильного СКН-4045 каучуков. Резиновая смесь также включала следующие ингредиенты: вулканизирующий агент – серу; ускорители вулканизации – тиурам Д и тиазол 2МБС; активаторы вулканизации – цинковые белила, стеарин; наполнители – технический углерод N 220, технический углерод Т 900, мел природный; мягчитель – канифоль; пластификатор – дибутилфталат; замедлитель подвулканизации – N-нитрозодифениламин.

Резиновую смесь готовили путем смешения каучуков с ингредиентами на лабораторных вальцах ЛБ 320 160/160 в течение 25 минут при температуре валков 60–70 °С. Охлаждение резиновой смеси проводили на металлическом столе не менее 24 ч, после измеряли её реометрические свойства на безроторном реометре MRD 3000 Basic в соответствии с ASTM D 2084–79. Затем резиновую смесь вулканизовали в вулканизационном прессе P-V-100–3RT-2-PCD при 150 °С в течение 30 мин и определяли основные физико-механические характеристики вулканизатов согласно действующим в резиновой промышленности стандартам: упругопрочностные свойства при растяжении определяли по ГОСТ 270–75; твердость по Шору А – по ГОСТ 263–75; сопротивление раздиру – по ГОСТ 262–79, истираемость – по ГОСТ 23509–79. В дальнейшем изучали изменение физико-механических показателей и твердости по Шор А резины после выдержки вулканизатов в стандартной нефтяной жидкости СЖР-1, а также исследовали стойкость резины к воздействию агрессивных сред (нефрас С 80/120 и промышленное масло И-12А) по ГОСТ 9.030–74 (метод В); изменение массы после воздействия агрессивных сред – по ГОСТ

9.030–74 (метод А). В резиновую смесь вводились производимые ООО «Лева» (г. Дзержинск) содержащие газ микросферы, оболочка которых изготовлена из сополимера этилена с винилацетатом. Использовались нерасширенные микросферы, которые могут расширяться в процессе изготовления резинового изделия, и предварительно расширенные микросферы. В качестве нерасширенных применялись способные восстанавливаться после растяжения и сжатия микросферы следующих марок: Expancel 909 DU 80 (при температурах 118–187 °С расширяются до 80 мкм.); Expancel 043 DUT 80 (при температурах 94–164 °С расширяются до 80 мкм.); Expancel 920 DUT 40 (при температурах 121–178 °С расширяются до 40 мкм); Lega Foam 120 MB (при нагревании расширяются до 120 мкм); Expancel 930 MB 120 (средний размер частиц в расширенной форме до 120 мкм). В качестве нерасширенных применялись микросферы марки Expancel 920 DET 40d25 (средний размер частиц до 40 мкм).

Результаты и обсуждение

Вначале проводились предварительные исследования по влиянию полимерных микросфер на свойства резины при их содержании от 1,0 до 10,0 мас.ч. на 100,0 мас.ч. каучуков. Установлено, что наилучшими физико-механическими и эксплуатационными свойствами обладают варианты резины, содержащие 5,0 мас.ч. микросфер. Поэтому в дальнейшем детально исследовались семь вариантов резиновой смеси: первый вариант не содержал микросферы; второй-седьмой варианты содержали различные микросферы в количестве 5,0 мас.ч. на 100,0 мас.ч. каучуков. В табл. 1 приведены исследованные варианты резиновой смеси.

На рис. 1 приведены кривые вулканизации различных вариантов резиновой смеси.

На основании рис. 1 были установлены реометрические свойства резиновой смеси, которые приведены в табл. 1. Как видно, введение полимерных микросфер в резиновую смесь при-

Таблица 1. Варианты и реометрические свойства резиновой смеси

Table 1. Options and rheometric properties of the rubber compound

| Микросферы | Варианты резиновой смеси | | | | | | |
|--------------------------------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Expancel 909 DU 80, мас.ч. | - | 5,0 | - | - | - | - | - |
| Expancel 043 DUT 80, мас.ч. | - | - | 5,0 | - | - | - | - |
| Expancel 920 DET 40d25, мас.ч. | - | - | - | 5,0 | - | - | - |
| Expancel 920 DUT 40, мас.ч. | - | - | - | - | 5,0 | - | - |
| Lega Foam 120 MB, мас.ч. | - | - | - | - | - | 5,0 | - |
| Expancel 930 MB 120, мас.ч. | - | - | - | - | - | - | 5,0 |
| Реометрические свойства | | | | | | | |
| S _{max} , дН·м | 21,79 | 20,92 | 21,39 | 19,94 | 20,81 | 21,28 | 20,42 |
| S _{min} , дН·м | 1,06 | 1,14 | 1,13 | 1,11 | 1,14 | 1,11 | 1,12 |
| t _s , мин | 2,03 | 2,10 | 2,20 | 2,07 | 2,13 | 2,16 | 2,13 |
| t ₉₀ , мин | 6,92 | 6,04 | 6,60 | 6,60 | 6,30 | 7,43 | 6,43 |

Примечание: S_{max} и S_{min} – максимальный и минимальный крутящие моменты; t_s и t₉₀ – времена начала и оптимума вулканизации.

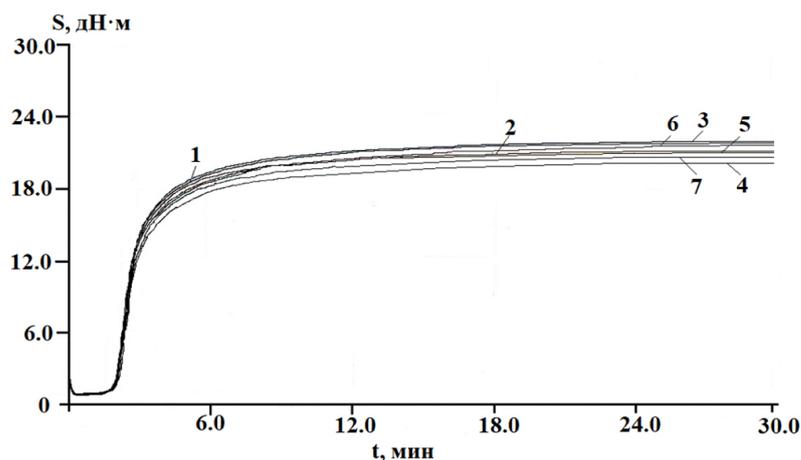


Рис. 1. Кривые вулканизации резиновой смеси (номера кривых соответствуют номерам вариантов)

Fig. 1. Rubber compound vulcanization curves (numbers of curves correspond to numbers of variants)

водит к уменьшению максимального крутящего момента, увеличению минимального крутящего момента и времени начала вулканизации.

Для полученных вулканизатов определяли физико-механические свойства, которые приведены в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что введение в резиновую смесь полимерных микросфер приводит к незначительному изменению условной прочности при растяжении и эластичности по отскоку. Вулканизат, содержащий микросферы Exrancel 043 DUT 80, характеризуется наибольшими величинами относительного удлинения при разрыве, сопротивления раздиру и наименьшей величиной истираемости.

В табл. 2 приведены также результаты исследования изменения условной прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и твердости после суточной выдержки вулканизатов в стандартной нефтяной жидкости СЖР-1 при 100 °С, нефрасе С 80/120 и индустриальном масле И-12А при 23 °С в течение 24 часов. Как видно, после выдержки вулканизатов в стандартной нефтяной жидкости СЖР-1 наблюдается увеличение условной прочности при растяжении и уменьшение относительного удлинения при разрыве. Причем введение полимерных микросфер в состав резиновой смеси способствует меньшему возрастанию условной прочности при растяжении и большему росту относительного удлинения при разрыве. Наименьшим изменением условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве обладает вулканизат 3 варианта резиновой смеси. Введение в резиновую смесь полимерных микросфер практически не влияет на изменение массы вулканизатов в нефрасе С80/120 и индустриальном масле И-12А.

Выводы

Исследовано влияние полимерных микросфер на реометрические свойства резиновой смеси и физико-механические свойства резины на основе комбинаций каучуков СКИ-3 и СКН-4045. Установлено, что резина, содержащая микросферы Exrancel 043 DUT 80, обладает наилучши-

Таблица 2. Физико-механические свойства вулканизатов и их изменения

Table 2. Physical and mechanical properties of vulcanizates and their changes

| Показатели | Варианты | | | | | | |
|---|----------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Физико-механические свойства вулканизатов | | | | | | | |
| f_p , МПа | 10,1 | 9,7 | 10,1 | 9,9 | 9,7 | 9,8 | 9,7 |
| ε_p , % | 280 | 280 | 300 | 270 | 290 | 290 | 290 |
| H , ед. Шор А | 75 | 73 | 75 | 74 | 70 | 73 | 74 |
| B , кН/м | 29 | 26 | 35 | 33 | 28 | 29 | 27 |
| S , % | 14 | 16 | 16 | 14 | 14 | 14 | 15 |
| α , м ³ /ТДж | 54,9 | 38,5 | 33,9 | 43,2 | 51,0 | 54,0 | 58,6 |
| Изменения физико-механических свойств вулканизатов после выдержки в СЖР-1 (100 °С×24 ч) | | | | | | | |
| Δf_p , % | +16,8 | +14,0 | +4,0 | +3,0 | +11,3 | +5,3 | +8,2 |
| $\Delta \varepsilon_p$, % | -10,1 | -12,6 | -8,1 | -12,0 | -9,2 | -16,0 | -14,2 |
| ΔH , ед. Шор А | +1 | +1 | +1 | +1 | -1 | -1 | -1 |
| Изменение массы вулканизатов в среде нефраса С80/120 (23 °С×24 ч) | | | | | | | |
| Δm , % | 0,42 | 0,39 | 0,33 | 0,41 | 0,36 | 0,50 | 0,50 |
| Изменение массы вулканизатов в индустриальном масле И-12А (23 °С×24 ч) | | | | | | | |
| Δm , % | 0,14 | 0,13 | 0,12 | 0,16 | 0,18 | 0,15 | 0,25 |

Примечание: f_p – условная прочность при растяжении; ε_p – относительное удлинение при разрыве; H – твердость; B – сопротивление раздиру; S – эластичность по отскоку, α – истираемость; Δf_p , $\Delta \varepsilon_p$ и Δm – относительные изменения условной прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и массы; ΔH – изменение твердости.

ми физико-механическими свойствами, высокой износостойкостью, устойчива к воздействию агрессивных углеводородных сред и может быть рекомендована для изготовления маслобензостойких резинотехнических изделий.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Список литературы / References

- [1] Целых Е. П., Ходакова С. Я., Малютин В. И., Третьякова Н. А. Свойства эластомерных композиций, модифицированных полыми корундовыми микросферами оксида алюминия. *Промышленное производство и использование эластомеров 2017*. № 1, С. 37–40. [Tselykh E. P., Khodakova S. Ya., Malyutin V. I., Tretyakova N. A. Properties of elastomer compositions modified with hollow corundum microspheres of aluminum oxide. *Industrial production and use of elastomers 2017*. № 1, P. 37–40. (In Rus.)]
- [2] Шадрин Н. В., Евсеева У. В. Исследование механических свойств и механизма разрушения бутадиен-нитрильной резины, наполненной полыми корундовыми микросферами. *Вопросы материаловедения 2018*. № 2, С. 135–147. [Shadrinov N. V., Evseeva U. V. Study of the mechanical properties and mechanism of destruction of nitrile butadiene rubber filled with hollow corundum microspheres. *Issues of materials science 2018*. № 2, P. 135–147. (In Rus.)]

[3] Ushmarin N.F., Krasnova E.V., Egorov E.N., Stroganov I.V., Khairullin R.Z., Kol'tsov N.I. The effect of hollow corundum microspheres on the properties of materials based on carbon-chain rubbers. *Polymer Science, Series D*. 2018. Vol. 11(3), P. 320–322.

[4] Ушмарин Н.Ф., Егоров Е.Н., Кольцов Н.И. Влияние микросфер на свойства агрессивных резин. *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология* 2021. Т. 64(2), С. 49–55. [Ushmarin N.F., Egorov E.N., Kol'tsov N.I. Influence of microspheres on the properties of aggressive rubbers. *News of higher educational institutions. Chemistry and chemical technology* 2021. Vol. 64(2), P. 49–55. (In Rus.)]

[5] Яббарова Э.Р., Егоров Е.Н. Влияние полимерных микросфер на реометрические свойства резиновой смеси. *Научному прогрессу – творчество молодых* 2022. № 1, С. 168–170. [Yabbarova E.R., Egorov E.N. Influence of polymer microspheres on the rheometric properties of the rubber compound. *Scientific progress – creativity of the young* 2022. № 1, P. 168–170. (In Rus.)]

[6] Семенова Н.А., Ефимов К.В., Ушмарин Н.Ф., Кольцов Н.И. Исследование влияния микросфер на упруго-деформационные свойства водонабухающей резины. *Бутлеровские сообщения* 2022. Т. 69(2), С. 29–34. [Semenova N.A., Efimov K.V., Ushmarin N.F., Kol'tsov N.I. Study of the effect of microspheres on the elastic-deformation properties of water-swelling rubber. *Butlerov Communications* 2022. V. 69(2), P. 29–34. (In Rus.)]

EDN: HLCDDJ

УДК 544.01

Some Electrochemical Reactivity Features of a Series of Synthetic Valleriites and Valleriite-Based Ni-containing Composite. Part I: Materials Synthesis and Characterization

Maxim N. Likhatski^{a,*}, Roman V. Borisov^{a, b},
Maxim Yu. Flerko^a, Anastasiya D. Ivaneeva^a, Denis V. Karpov^{a, b},
Evgeny V. Tomashevich^a, Anton A. Karacharov^a, Anatoly M. Zhizhaev^a

^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology*

Krasnoyarsk Science Center of the SB RAS

^b*Siberian Federal University*

Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 21.06.2024, received in revised form 04.07.2024, accepted 30.07.2024

Abstract. The present paper is the first part of a work aimed at the preparation and characterization of phase and chemical composition of synthetic valleriite, a mixed-layer sulfide-hydroxide mineral, which structure consists of alternating two-dimensional (2D) layers, sharing the common formula of $[(\text{Fe}, \text{Cu})_2\text{S}_2] \cdot x[(\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}^{3+})_y(\text{OH})_2]$, where $x = 1.24\text{--}2.25$ и $y = 0.00\text{--}0.26$, with their following electrochemical examination. An influence of Ni doping, which gives rise to a doped or composite material, as function of its quantity was investigated. The hydrothermal synthesis products were examined using X-ray diffraction-based phase analysis (XRD), scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray photoelectron (XPS) and Auger-spectroscopy (AES) techniques. Using XPS, both a deficit of Fe within material's sulfide layers, and Fe(3+)-OH concentration within hydroxide sheets was established to decrease in Al modified samples. A discernible valleriite surface layers enrichment with Fe(3+)-OH hydroxide species was found to arise from Ni(II) salt injection, with Ni presenting within analyzed surface layer as Ni(2+)-OH species. The last fact may render the materials under study potentially (electro)catalytically active in oxygen evolution reaction.

Keywords: synthetic valleriites; Ni-doped valleriite; x-ray photoelectron spectroscopy; scanning electron microscopy; cyclic voltammetry; electrochemistry of valleriites.

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: lixmax@icct.ru

Acknowledgment. The research was supported by the Russian Science Foundation, project 22–13–00321, excluding the part regarding to SEM examination, which was supported by the Ministry of Higher Education of Russian Federation, project FWES-2021–0014. Facilities of the Krasnoyarsk Regional Center of Research Equipment of Federal Research Center «Krasnoyarsk Science Center SB RAS» were employed in the work.

Citation: Likhatski M. N., Borisov R. V., Flerko M. Yu., Ivaneeva A. D., Karpov D. V., Tomashevich E. V., Karacharov A. A., Zhizhaev A. M. Some electrochemical reactivity features of a series of synthetic valleriites and valleriite-based Ni-containing composite. Part I: materials synthesis and characterization. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2024, 17(3), 383–394. EDN: HLCDDI



Особенности электрохимического поведения синтетических валлериитов, модифицированных никелем. Часть 1: получение, состав и структура материалов

М. Н. Лихацкий^{а, б}, Р. В. Борисов^{а, б},
М. Ю. Флерко^а, А. Д. Иванеева^а, Д. В. Карпов^{а, б},
Е. В. Томашевич^а, А. А. Карачаров^а, А. М. Жижаев^а

^аИнститут химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»

^бСибирский федеральный университет
Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Настоящая статья является первой частью работы, направленной на получение, характеризацию фазового и химического состава синтетического валлериита, смешанослойного сульфидно-гидроксидного минерала, состоящего из чередующихся двумерных (2D) слоев с общей формулой $[(\text{Fe}, \text{Cu})_2\text{S}_2] \cdot x[(\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}^{3+})_y(\text{OH})_2]$, где $x = 1,24\text{--}2,25$ и $y = 0,00\text{--}0,26$ с последующим изучением его электрохимического поведения. Рассмотрено влияние добавок никеля, в зависимости от количества которых протекает либо легирование валлериита, либо образование Ni-содержащего композита на основе валлериита. Продукты гидротермального синтеза охарактеризованы с использованием рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии с электронным микрозондовым картированием, рентгеновской фотоэлектронной (РФЭС) и Ожэ-электронной (ОЭС) спектроскопией. С помощью РФЭС показано, что дефицит железа (3^+) в сульфидных слоях и концентрация формы $\text{Fe}^{3+}\text{-OH}$ в гидроксидной подрешетке уменьшаются в образцах, модифицированных алюминием. Найдено, что введение в синтез солей Ni(II) приводит к заметному обогащению поверхностных слоев валлериитов гидроксидной формой $\text{Fe}^{3+}\text{-OH}$, а никель присутствует в форме $\text{Ni}^{2+}\text{-OH}$, что может указывать на (электро) каталитическую активность материалов, например, в реакции окисления воды.

Ключевые слова: синтетические валлерииты; Ni-легированный валлериит; рентгеновская

фотоэлектронная спектроскопия; растровая электронная микроскопия; циклическая вольтамперометрия; электрохимия валлериитов.

Благодарности. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22–13–00321, за исключением части, касающейся исследований методом СЭМ, которая была профинансирована в рамках проекта базового финансирования № FWES-2021–0014. В работе использовали оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Цитирование: Лихацкий М. Н., Борисов Р. В., Флерко М. Ю., Иванеева А. Д., Карпов Д. В., Томашевич Е. В., Карачаров А. А., Жижаев А. М. Особенности электрохимического поведения синтетических валлериитов, модифицированных никелем. Часть 1: получение, состав и структура материалов. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2024, 17(3). С. 383–394. EDN: HLCDJ1

Введение

Двумерные (2D) материалы привлекают широкую аудиторию благодаря большой удельной поверхности [1–9], повышенной, в сравнении с объемными аналогами, каталитической активностью, включая фото- [3, 4] и электрокатализ [5–7], а также за счет ряда необычных физических свойств [8, 9]. Отдельный класс материалов, основанных на 2D-структурах, составляют смешаннослойные соединения, сформированные различающимися по химической природе 2D-слоями, самоорганизующимися в процессе синтеза за счет взаимодействия разноименно заряженных чередующихся двумерных слоев, а не посредством ван-дер-Ваальсовых сил, типичных для других слоистых соединений [10]. В частности, валлериит, открытый более 150 лет назад [11], является родоначальником и природным прототипом двумерных сульфидно-гидроксидных смешаннослойных материалов с составом, который описывается согласно Мюке и др. [12] стехиометрической формулой $(\text{Fe}, \text{Cu})_2\text{S}_2 \cdot x[(\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}^{3+}_y)(\text{OH})_2]$, где $x = 1,24–2,25$ и $y = 0,00–0,26$. Ранее в автоклавных условиях синтезирован ряд валлериитов [10, 13], включая материалы, легированные 3d- и 4f-элементами [13]. В относительно мягких гидротермальных условиях нашей группе в ИХХТ СО РАН (г. Красноярск, Россия) удалось получить ряд легированных и модифицированных алюминием образцов валлериита высокой фазовой чистоты [13]. Обнаружено их необычное термическое поведение, обусловленное слоистой и одновременно несоразмерной структурой [14], продемонстрированы *необычные* оптические, магнитные и электронные свойства [13], показана фотокаталитическая активность в реакции восстановления индиго карминового красителя цитратом тринатрия [15]. В частности, было показано, что нарушение теплопроводности в направлении, коллинеарном оси с элементарной ячейки материала, связанное, по-видимому, с несоответствием фоновых мод сульфидной и гидроксидной подрешеток [14], влечет за собой заметное увеличение температуры химической дегидратации бруситных слоев в инертной атмосфере и вместе с тем вызывает снижение температуры окисления сульфидных слоев, в сравнении с фазовым халькопиритом, в окисляющей газовой смеси [14]. Исследования электрохимического поведения валлериита в разных средах, в т.ч. направленные на изучение влияния легирующих добавок, например 3d-металлов, нам не известны. Понимание реакционной способности валлериитов представляет интерес как с фундаментальной точки зрения, учитывая особенности, связанные со слоистым строением, так и с точки зрения потенциальных применений смешаннослойных соединений. В частности, нам

представляется, что гидроксидные 2D-слои могут обладать экранирующим действием в реакциях анодного окисления сульфидной составляющей, увеличивая стабильность последней, что может быть полезно в производстве анодных материалов для химических источников тока, биомедицине и т.д.; результаты исследования поведения валлериита в условиях катодной или анодной поляризации могут представлять интерес для разработки технологий прекондиционирования пульпы для флотационного обогащения валлериит-содержащих руд, которые, как известно, относятся к категории труднообогатимых и практически не перерабатываются [16]. Целью всей работы было изучение ключевых особенностей электрохимического поведения ряда синтетических валлериитов, модифицированных алюминием и/или легированных никелем, методом циклической вольтамперометрии, в сравнении с поведением халькопирита. Первая часть включает в себя характеризацию особенностей фазового и химического состава, а также структуры материалов, которые влияют на термодинамические и кинетические аспекты электрохимических реакций материалов.

Экспериментальная часть

Реактивы. Автоклавный синтез валлериитов проводили с использованием коммерческих реактивов: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 25 % водный раствор NH_4OH . Все реактивы имели квалификацию не ниже «х.ч.»

Для приготовления растворов и промывки образцов использовали деионизованную воду с сопротивлением не ниже 18 МОм·м (Milli-Q, MilliPore).

Методика синтеза валлериита. Подробное описание методики гидротермального синтеза фазово-чистых валлериитов можно найти в нашей работе [13]. Навески солей $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в молярном соотношении 1:1 растворяли в минимальном объеме деионизованной воды, и раствор переносили во фторопластовый вкладыш автоклава, куда далее прибавляли свежеприготовленный насыщенный раствор сульфида натрия, в результате чего формировался осадок черного цвета, типичного для многих сульфидов металлов. Для получения композитного Ni-содержащего материала на основе валлериита дополнительно к раствору солей железа и магния прибавляли при перемешивании $\text{NiSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Одновременно в отдельном химическом стакане прибавлением 25 %-го раствора NH_4OH к растворам солей магния и алюминия получали осадок соответствующих гидроксидов, конечное значение pH составляло 10–11; осадок переносили во фторопластовый вкладыш с ранее упомянутой смесью сульфидов железа и меди. После вытеснения растворенных газов аргоном вкладыш помещали в автоклав из нержавеющей стали [17], который герметизировали, и нагревали автоклав при 160 °C при перемешивании в течение 50 часов. По окончании гидротермальной обработки автоклав охлаждали до комнатной температуры, полученный осадок черного цвета отделяли от жидкой фазы на центрифуге (CR 4000, Centurion Scientific, UK) при 4000 об./мин в течение 15 мин. Очистка осадка от растворенных примесей осуществлялась в 5 циклах диспергирования-центрифугирования-декантации.

После сушки осадков при температуре 30 °C на атмосфере в течение 3 суток вещества перетирали в агатовой ступке и использовали для выполнения измерений. Мольные соотношения элементов в образцах, заданные в начале синтеза, сведены в табл. 1, за исключением серы, молярная концентрация которой в 7,5-кратном избытке относительно стехиометрического соотношения в минерале для поддержания восстановительной среды.

Таблица 1. Начальные молярные соотношения элементов, за исключением кислорода и водорода, использованных в синтезах смешаннослойных материалов

Table 1. Initial precursor molar ratios used in mixed-layer material synthesis, excluding oxygen and hydrogen

| Образец | Fe | Cu | Mg | Al | Ni |
|---------|-----|-----|-----|-----|------|
| А | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 0.0 | 0.0 |
| Б | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 0.5 | 0.0 |
| В | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 0.0 | 0.2 |
| Г | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 0.5 | 0.2 |
| Д | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 0.5 | 0.25 |

Методики исследования. Фотоэлектронные спектры были получены с помощью спектрометра SPECS (Германия), укомплектованного энергоанализатором PNOIBOS 150 MCD-9, с использованием монохроматизированного излучения K_{α} -линии (1486,6 эВ) рентгеновской трубки с Al анодом, при мощности 180 Вт и напряжении на трубке 12,5 кВ. Угол сбора фотоэлектронов был 90° , энергию пропускания анализатора устанавливали на уровне 10 эВ для узких сканов и 20 эВ для обзорных спектров. Давление в аналитической камере около 10^{-9} мБар. Для поправки на электростатическую подзарядку использовали максимум спектра углеводородных загрязнений C 1s с энергией связи (ЭС) 284,7 эВ. Спектры S 2p, Fe2p, Cu2p, Ni2p, O1s, Mg2s после вычитания нелинейного фона по Ширли аппроксимировали компонентами Гаусс-Лоренцевской формы. Спектры Fe 2p аппроксимировали тремя наборами мультиплетных линий (четыре узких линии и одна более широкая, отвечающая сателлиту встряски) для катионов Fe^{3+} , связанных с гидроксид- и сульфид-анионами; учитывались также возможные вклады Fe^{2+} [18]. Полосу S $2p_{3/2,1/2}$ аппроксимировали после вычитания фона по Ширли дублетными линиями с использованием функции Войта со спин-орбитальным расщеплением 1.19 эВ и отношением площадей 0.5. Атомные концентрации элементов определяли по обзорным спектрам с учетом эмпирических коэффициентов чувствительности из базы данных программного пакета CasaXPS.

Рентгеновские дифрактограммы получены от высушенных на воздухе порошков на приборе PANalytical X'Pert Pro, с использованием излучения K_{α} -линии меди. Подгонка дифрактограмм по Ле Бэйлу [19] выполнялась с использованием ПО TOPAS 3. Кристаллографическая информация о релевантных фазах заимствовалась из открытой БД «Crystallography Open Database» [20].

Электронно-микроскопические исследования проводили на сканирующем микроскопе TM4000 (Hitachi, Япония) с системой микроанализа Quantax 150 (Bruker, Германия).

Результаты и обсуждение

На рис. 1 показаны рентгеновские дифрактограммы и соответствующие подгоночные кривые по Ле Бэйлу, из которых следует, что доминирующей фазой во всех образцах является фаза валлериита; примеси, представленные фазами брусита и халькопирита, вносят незначительный вклад в фазовый состав. Отметим, что в пределах чувствительности методики РФА не удается обнаружить присутствие фаз сульфидов и/или (окси)гидроксидов никеля. Обнаружено значи-

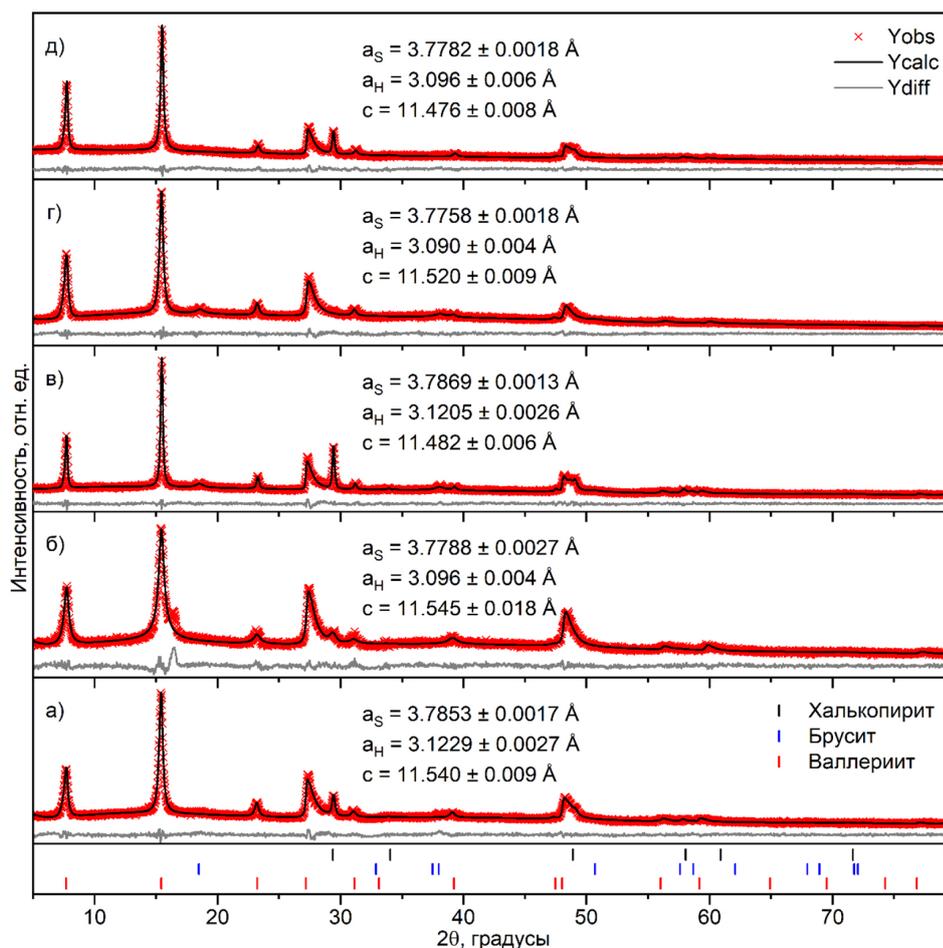


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы с наложенными подгонными кривыми и штрих-диаграммами для серии образцов валлериита. Буквенные обозначения дифрактограмм соответствуют маркировке образцов из табл. 1

Fig. 1. XRD patterns, corresponding fits and line diagrams for a series of valleriite samples. Letter designations correspond to sample markings in table 1

мое, за пределами коридора ошибки, увеличение параметра a элементарной ячейки гидроксидной подрешетки в образцах, синтезированных без введения соли алюминия в состав реагентов (ср. легенды на рис. 1а, в и рис. 1б, г, д) в сравнении с Al-модифицированными валлериитами, что, с учетом установленного ранее вхождения Fe^{3+} в гидроксидные слои валлериитов, не содержащих Al, связано с большим ионным радиусом Fe^{3+} в октаэдрической координации (0,645 Å) по сравнению с таковым иона Al^{3+} (0,535 Å) [21]. Влияние легирования никелем на параметры сульфидной и гидроксидной подрешеток незначительно. Однако введение последнего коррелирует с уменьшением параметра c , общего для элементарных ячеек обеих подрешеток и повышением кристалличности, что проявляется сужением пиков валлериита на дифрактограммах. Можно предположить, что влияние добавок никеля на параметр c является опосредованным, ведь ионный радиус Ni^{2+} равен 0,55 Å в тетраэдрической координации, что меньше, чем для Cu^+ (0,6 Å), и больше, чем для Fe^{3+} (0,49 Å).

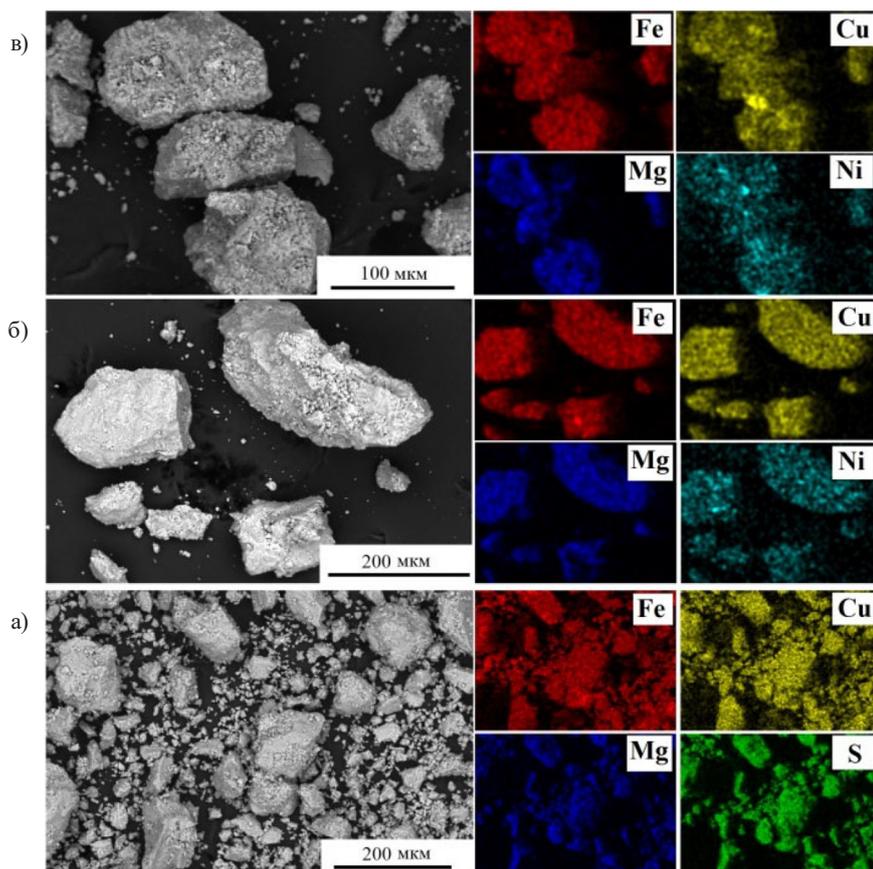


Рис. 2. Изображения СЭМ с соответствующими картами распределения элементов для образца Б (а), Г (б) и Д (в). На вставке рис. в показаны светлые относительно фона пластинки гидроксида никеля (II)

Fig. 2. SEM images accompanied with corresponding elemental maps for sample Б (а), Г (б) and Д (в). Inset of fig. в shows Ni (II) hydroxide platelets which are lighter than the background

Как видно из изображений СЭМ, полученных на образце А (рис. 2а) и карт распределения элементов (рис. 2б), элементы, входящие в формульную единицу валлериита, распределены по массивам вещества равномерно, что согласуется с данными РФА. Гомогенность химического состава в масштабе, очевидном из рис. 2б, наблюдается также в случае образца Г. В составе образца Д (см. врезку на рис. 2в и карту Ni), напротив, присутствует примесная фаза, обогащенная никелем, но не содержащая в составе Fe, Cu. В последнем случае хлопья Ni-содержащей фазы сильно ассоциированы с валлериитом, т.е. речь идет о формировании композитного материала (см. врезку на рис. 2в). Природа Ni-содержащей фазы, не обнаруженной методом РФА, но видимой на СЭМ-изображениях, обсуждается далее на основе РФЭ-спектров.

На рис. 3 приведены типичные РФЭ-спектры серии валлериитов. Из представленных на рис. 3(а) обзорных сканов видно, что в составе материалов присутствуют все введенные в прекурсорную смесь элементы (за исключением водорода, который не обнаруживается данным методом), а соотношения металлов, в первую очередь Fe/Cu, заметно меняются при варьировании начального состава. Так, если в образцах, приготовленных без соли Ni в реакционной смеси, данное отношение $\approx 1:1$, то у легированных образцов оно выше и в случае образца Д

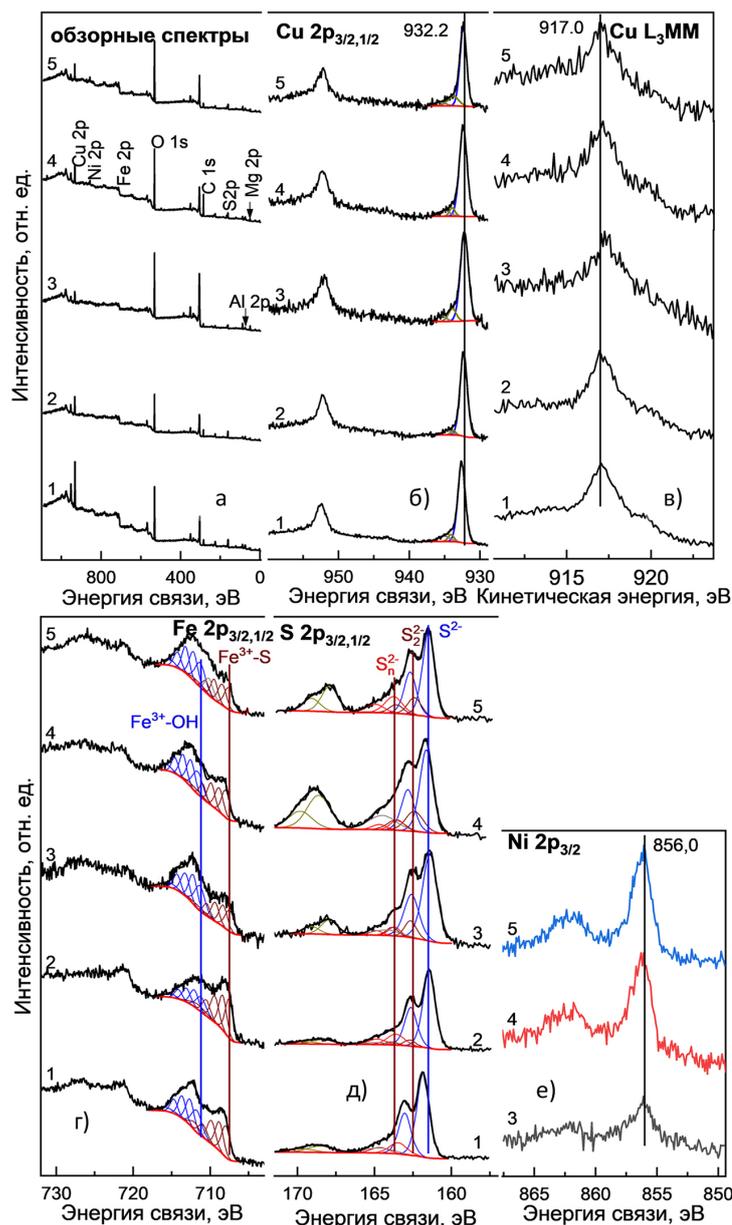


Рис. 3. Рентгеновские фотоэлектронные спектры серии валлериитов, в т.ч. обзорные сканы (а), линии Cu $2p_{3/2,1/2}$ (б), Cu L_3MM (в), Fe $2p_{3/2,1/2}$ (г), S $2p_{3/2,1/2}$ (д) и Ni $2p_{3/2,1/2}$ (е). Обозначения спектров соответствуют строкам табл. 1: 1 – А, 2 – Б, 3 – В, 4 – Г, 5 – Д

Fig. 3. X-ray photoelectron spectra acquired from a series of valleriite samples, including wide scans (a), Cu $2p_{3/2,1/2}$ (б), Cu L_3MM (в), Fe $2p_{3/2,1/2}$ (г), S $2p_{3/2,1/2}$ (д) и Ni $2p_{3/2,1/2}$ (е). Spectra designations correspond to the strokes of Table 1: 1 – А, 2 – Б, 3 – В, 4 – Г, 5 – Д

имеет значение >2 . После введения Ni также отмечается уменьшение концентрации серы. Соотношение Mg/Al в образцах, модифицированных алюминием, консервативно. Концентрация никеля в анализируемом слое пропорциональна количеству введенной соли и составляет порядка десятых долей процента.

Положение максимума наиболее интенсивной компоненты линии $\text{Cu}2p_{3/2}$ (рис. 3б), который варьирует в диапазоне 932,2–932,6 эВ, определяется различными зарядами слоев [13, 22], и соответствует связи Cu^+-S ; вклад окисленных форм меди Cu^+-O при повышенных относительно основной компоненты ЭС не превышает 20 %_{ат.}, тогда как формы Cu^{2+} не обнаруживаются, в частности, линия сателлита в диапазоне ЭС 942–946 эВ малоинтенсивна либо отсутствует. Доминирующий вклад связей Cu^+-S подтверждается положением максимума Ожэ-линии CuL_3MM при 917,0 эВ и формой спектра, похожей на халькопирит [23] (рис. 3в).

Спектры $\text{Fe}2p_{3/2}$ (рис. 3з) аппроксимировали, руководствуясь данными работы Grosvenor с сотр. [18], наборами двух квинтетов с максимумами с наименьшей ЭС, 707,5–708,0 эВ и 711,0–712,0 эВ, соответствующих формам $\text{Fe}^{3+}-\text{S}$ и $\text{Fe}^{3+}-\text{OH}$. В дополнение к ранее установленному [13] увеличению вклада гидроксидного железа в образцах, немодифицированных алюминием, обнаруживается значительный рост поверхностной формы $\text{Fe}^{3+}-\text{OH}$ при введении в систему никеля, гидроксидная поверхностная форма железа (III) в образцах В-Д становится доминирующей. Кроме того, анализируя данные табл. 2 и 3, можно заключить, что присутствие в составе гидроксидных слоев алюминия подавляет не только замещение части Mg^{2+} в октаэдрических позициях на Fe^{3+} , но и снижает дефицит железа в сульфидных слоях, что может оказывать значительное влияние на стабильность последних в анодных процессах.

Доминирующей в спектрах S 2р (рис. 3д) является $2p_{3/2}$ -компонента с ЭС 161,4–161,8 эВ, соответствующая моносльфидной сере. В образцах, легированных никелем, вклад примесных

Таблица 2. Поверхностный химический состав образцов валлериита, полученный анализом спектров РФЭС

Table 2. Surface chemical composition of valleriite samples derived from XPS spectra

| Образец | Атомные концентрации элементов, % _{ат.} | | | | | | |
|---------|--|-----|------|-----|------|------|-----|
| | Fe | Cu | Mg | Al | S | O | Ni |
| А | 6,3 | 6,8 | 15,3 | - | 21,6 | 50,0 | - |
| Б | 4,0 | 3,5 | 11,3 | 7,0 | 21,0 | 53,2 | - |
| В | 1,9 | 1,3 | 35,8 | - | 8,7 | 52,1 | 0,2 |
| Г | 2,9 | 2,5 | 14,2 | 4,0 | 19,6 | 56,3 | 0,5 |
| Д | 3,5 | 1,5 | 19,5 | 5,6 | 17,2 | 52,3 | 0,5 |

Таблица 3. Распределение форм железа в валлериитах

Table 3. Fe speciation in valleriite samples.

| Образец | Химические формы, % _{ат.} | |
|---------|------------------------------------|-----------|
| | Fe(3+)-S | Fe(3+)-OH |
| А | 53,2 | 46,8 |
| Б | 66,2 | 33,8 |
| В | 43,0 | 57,0 |
| Г | 47,8 | 52,2 |
| Д | 43,4 | 56,7 |

соединений S-O намного увеличен (рис. 3д). В качестве минорных компонент присутствуют вклады от дисульфидной ($\approx 162,5$ эВ) и полисульфидной ($\approx 163,5$ эВ) серы. Отметим, что направление и величина сдвига спектров серы коррелируют со сдвигами начальной компоненты спектра $Fe2p_{3/2}$ и основной компоненты $Cu2p_{3/2}$, что указывает на электростатическую природу сдвига за счет разного заряда слоев.

Согласно положению основного максимума в спектре 2p-линии Ni (рис. 3е) при 856,0 эВ, с учетом наиболее интенсивного сателлитного пика при 862,3 эВ и формы спектра можно утверждать, что основной формой никеля на поверхности является Ni^{2+} -ОН [24]. Полагаем, что присутствие $Ni(OH)_2$ в качестве автономной фазы, по крайней мере в случае небольших добавок соли Ni ($[Ni]_0/[Fe]_0 \leq 0,1$), маловероятно. Напротив, образец, приготовленный при начальном молярном отношении $[Ni]_0/[Fe]_0 = 1,25$, содержит фазу $Ni(OH)_2$, образующую, как видно из изображений СЭМ (рис. 2в), композит с валлериитом, хотя и не идентифицируется по химическому сдвигу линии Ni $2p_{3/2}$.

Заключение

В относительно мягких автоклавных условиях наряду с синтетическими валлериитами, включая образцы, модифицированные алюминием, получены легированные никелем валлерииты и Ni-содержащие композиты на их основе. С помощью РФА установлено, что при умеренных количествах введенной в реакцию массу соли никеля (II) ($[Fe]:[Ni] \leq 10:1$) формируются монофазные продукты с незначительными примесями халькопирита и брусита. При дальнейшем увеличении начальной концентрации Ni(II) формируется композит, состоящий из фазы валлериита с включениями оксигидроксида никеля. Введение в синтез алюминия позволяет изменять распределение форм железа между сульфидным и гидроксидным слоем; дефицит последнего в реакционноспособных сульфидных слоях может иметь важные последствия для кинетики анодных процессов коррозии валлериита и влиять на скорость выщелачивания металлов. Добавки никеля существенно повышают вклад формы Fe^{3+} -ОН в гидроксидных слоях валлериита, при этом никель на поверхности присутствует в форме Ni^{2+} -ОН, что указывает на потенциальную (электро)каталитическую активность композита, например, в процессе электровыделения кислорода из воды.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы / References

- [1] Urade A.R., Lahiri I., Suresh K.S. Graphene Properties, Synthesis and Applications: A Review. *JOM*. 2023. Vol. 75, P. 614–630.
- [2] Derakhshi M., Daemi S., Shahini P., Habibzadeh A., Mostafavi E., Ashkarran A.A. Two-Dimensional Nanomaterials beyond Graphene for Biomedical Applications. *J. Funct. Biomater.* 2022. Vol. 13, P. 27.
- [3] Monga D., Sharma S., Shetti N.P., Basu S., Reddy K.R., Aminabhavi T.M. Advances in transition metal dichalcogenide-based two-dimensional nanomaterials. *Mater. Today Chem.* 2021. Vol. 19, P. 100399.

- [4] Yang R., Fan Y., Zhang Y., Mei L., Zhu R., Qin J., Hu J., Chen Z., Ng Y.H., Voiry D., et al. 2D Transition Metal Dichalcogenides for Photocatalysis. *Ang. Chem.Int. Ed.* 2023. Vol. 62, P. e202218016 (1–29).
- [5] Meng X., Han J., Lu L., Qiu G., Wang Z.L., Sun C. Fe²⁺-doped layered double (Ni, Fe) hydroxides as efficient electrocatalysts for water splitting and self-powered electrochemical systems. *Small.* 2019. Vol. 15, P. 1902551.
- [6] Zhu Q., Qu Y., Liu D., Ng K.W., Pan H. Two-dimensional layered materials: high-efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *ACS Appl Nano Mater.* 2020. Vol. 3(7), P. 6270–6296.
- [7] Zhang D., Mou H., Lu F., Song C., & Wang D. A novel strategy for 2D/2D NiS/graphene heterostructures as efficient bifunctional electrocatalysts for overall water splitting. *Applied Catalysis B: Environmental.* 2019. Vol. 254, P. 471–478.
- [8] Xia Y., Gao W., Gao C. A Review on Graphene-Based Electromagnetic Functional Materials: Electromagnetic Wave Shielding and Absorption. *Adv. Funct. Mater.* 2022. Vol. 32, P. 2204591.
- [9] Moon S., Kim J., Park J., Im S., Kim J., Hwang I., Kim J.K. Hexagonal Boron Nitride for Next-Generation Photonics and Electronics. *Adv. Mater.* 2023. Vol. 35, P. 2204161.
- [10] Mikhlin Y., Likhatski M., Borisov R., Karpov D., Vorobyev S. Metal Chalcogenide–Hydroxide Hybrids as an Emerging Family of Two-Dimensional Heterolayered Materials: An Early Review. *Materials*, 2023. Vol. 16(19), P. 6381.
- [11] Blomstrand C. W. On some new Swedish minerals and the composition of pyrrhotite. *Öfversigt Af Kongl. Vetensk. Akad. Forh.* 1870. 27, P. 19–27.
- [12] Mücke A. Review on Mackinawite and Valleriite: Formulae, Localities, Associations and Intergrowths of the Minerals, Mode of Formation and Optical Features in Reflected Light. *J. Earth Sci. Clim. Change* 2017. Vol. 8, P. 11.
- [13] Mikhlin Y.L., Borisov R.V., Vorobyev S.A., Tomashevich Y.V., Romanchenko A.S., Likhatski M.N., Karacharov A.A., Bayukov O.A., Knyazev Y.V., Velikanov D.A. et al. Synthesis and characterization of nanoscale composite particles formed by 2D layers of Cu–Fe sulfide and Mg-based hydroxide. *J. Mater. Chem. A* 2022. Vol. 10, P. 9621–9634.
- [14] Likhatski M.N., Borisov R.V., Fetisova O.Y., Ivanceva A.D., Karpov D.V., Tomashevich Y.V., Karacharov A.A., Vorobyev S.A., Mazurova E.V., Mikhlin Y.L. Specificity of thermal stability and reactivity of two-dimensional layered Cu-Fe sulfide-Mg-based hydroxide compounds (valleriites). *ACS Omega.* 2023. Vol. 8(39), P. 36109–36117.
- [15] Karacharov A.A., Likhatski M.N., Borisov R.V., Tomashevich Y.V. Vorobyev S.A., Zharkov S.M. Modification of Synthetic Valleriite Surface with Gold Nanoparticles: The Roles of Specific Adsorption and Zeta Potential. *Colloid Journal.* 2024. Vol. 86(1), P. 40–51.
- [16] Karacharov A.A., Borisov R.V., Mikhlin Y.L., Likhatski M.N., Teremova M.I. Gurevich Y.L. The Study of Bacterial Leaching of Synthetic Valleriite-Containing Materials. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* 2023. Vol. 16, P. 300–311.
- [17] Борисов Р.В., Белоусов О.В., Лихацкий М.Н., Жижаев А.М., Кирик С.Д. Гидротермальный синтез наноразмерных частиц ir и ir-pd на углеродных нанотрубках *Известия Академии наук. Серия химическая.* 2022. Т. 71(6), С. 1164–1172. [Borisov R.V., Belousov O.V., Likhatski M.N., Zhizhaev A.M., Kirik S.D. Hydrothermal synthesis of Ir and Ir–Pd nanoparticles on carbon nanotubes. *Russian Chemical Bulletin.* 2022. Vol. 71(6), P. 1164–1172. (In Rus.)]

- [18] Grosvenor A.P., Kobe B.A., Biesinger M.C., McIntyre N.S. Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds. *Surf. Interface Anal.* 2004. Vol. 36, P. 1564–1574.
- [19] Le Bail A., Duroy H., Fourquet J.L. Ab-initio structure determination of LiSbWO_6 by X-ray powder diffraction *Mat. Res. Bull.* 1988. Vol. 23, P. 447–452.
- [20] Vaitkus A., Merkys A., Sander T., Quirós M., Thiessen P.A., Bolton E.E., Gražulis S. A workflow for deriving chemical entities from crystallographic data and its application to the Crystallography Open Database. *Journal of Cheminformatics.* 2023. Vol. 15 (123). P. 1–15.
- [21] Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.* 1976. Vol. A32, P. 751–767.
- [22] Mikhlin Y.L., Borisov R.V., Likhatski M.N., Bayukov O.A., Knyazev Y.V., Zharkov S.M., Tarasov A.S. Facile synthesis and selected characteristics of two-dimensional material composed of iron sulfide and magnesium-based hydroxide layers (tochilinite). *New Journal of Chemistry.* 2023. Vol. 47(25), P. 11869–11881.
- [23] Goh S.W., Buckley A.N., Lamb R.N., Rosenberg R.A., Moran D. The oxidation states of copper and iron in mineral sulfides, and the oxides formed on initial exposure of chalcopyrite and bornite to air. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 2006. Vol. 70(9), P. 2210–2228.
- [24] Grosvenor A.P., Biesinger M.C., Smart R.S.C., McIntyre S. New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides. *Surface Science.* 2006. Vol. 600, P. 1771–1779.

EDN: TNLRJU

УДК 691.175.664: 665.7.033.28

Composites Based on Polyurethane and Modified Petroleum Asphaltenes

**Alsu M. Minzagirova^{*a, b},
Yulia Yu. Borisova^a, Aidar T. Gubaidullin^a,
Mansur F. Galikhanov^b, Alina F. Saifina^a,
Makhmut R. Yakubov^a, Dmitry N. Borisov^a**

*^aArbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry
FRC Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences*

*^bKazan National Research Technological University
Kazan, Russia Federation*

Received 30.06.2024, received in revised form 04.07.2024, accepted 30.07.2024

Abstract. In this work, polyurethane composites with petroleum asphaltenes and their modified derivatives have been obtained and studied. The changes in the mechanical and thermal characteristics of polyurethane composites depending on the content of asphaltene fillers in concentrations of 1 and 2.5 wt% are shown. The distribution of native and modified asphaltenes in the polymer matrix was assessed using the X-ray power diffraction method. Composites with native asphaltenes and asphaltenes bearing amino groups showed the best performance in terms of distribution homogeneity in the matrix of polyurethane obtained from 2,4-toluylene diisocyanate (TDI) and polyethylene glycol adipate. It has been shown that the use of carboxylated (CA) and sulfonated (SA) asphaltenes in polyurethane composites leads to incomplete curing of the polymer. A significant decrease in the strength and elongation at break, as well as an increase in material hardness, was recorded for a composite containing 2.5 wt% of sulfonated asphaltene. The use of aminated asphaltenes makes it possible to increase the elongation at break due to additional interaction with TDI at the production of polyurethane composites. Composites with native and sulfonated asphaltenes showed the best thermal stability.

Keywords: asphaltenes, chemical modification, composite, polyurethane, PEGA, TDI, properties.

Acknowledgments. The work was carried out within the framework of the state assignment of FRC Kazan Scientific Center of RAS. The authors are grateful to the researchers of Multiple-Access Spectral-Analytical Center for Physical-Chemical Study of Structure, Properties and Composition of Substances

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: alsu.minzagirova@mail.ru

and Materials, KazSC RAS, for their kind cooperation in the examinations conducted for the study.

Citation: Minzagirova A. M., Borisova Yu. Yu., Gubaidullin A. T., Galikhanov M. F., Saifina A. F., Yakubov M. R., Borisov D. N. Composites based on polyurethane and modified petroleum asphaltene. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2024, 17(3), 395–406. EDN: TNLRJU



Композиты на основе полиуретана и модифицированных нефтяных асфальтенов

А. М. Минзагирова^{а, б}, Ю. Ю. Борисова^а,
А. Т. Губайдуллин^а, М. Ф. Галиханов^б,
А. Ф. Сайфина^а, М. Р. Якубов^а, Д. Н. Борисов^а

^аИнститут органической и физической химии им. А. Е. Арбузова
ФИЦ Казанский научный центр РАН

^бКазанский национальный исследовательский
технологический университет
Российская Федерация, Казань

Аннотация. В работе получены и исследованы полиуретановые композиты с нефтяными асфальтенами и их модифицированными производными. Показаны особенности изменения механических и термических характеристик полиуретановых композитов в зависимости от содержания асфальтеновых наполнителей при степени наполнения 1 и 2.5 мас.%. Распределение нативных и модифицированных асфальтенов в матрице полимера оценивалось с помощью метода порошковой рентгеновской дифракции. Композиты с нативными асфальтенами и асфальтенами, включающими аминогруппы, продемонстрировали лучшие показатели по однородности распределения в матрице полиуретана, полученного из 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ) и полиэтиленгликольадипината. Показано, что использование карбоксилированных СА и сульфированных SA асфальтенов в полиуретановых композитах приводит к неполному отверждению полимера. Значительное снижение показателей прочности и растяжения при разрыве, а также возрастание твердости материала зафиксировано для композита с 2.5 мас.% сульфированных SA асфальтенов. Использование аминированных асфальтенов позволяет увеличить показатель растяжения при разрыве за счет дополнительного взаимодействия с ТДИ при получении полиуретановых композитов. Композиты с нативными и сульфированными SA асфальтенами продемонстрировали наилучшую термостабильность.

Ключевые слова: асфальтены, химическая модификация, композиты, полиуретаны, ПЭГА, ТДИ, свойства.

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ Казанского научного центра РАН. Авторы выражают благодарность коллективному спектро-аналитическому Центру физико-химических исследований строения, свойств и состава веществ и материалов (ЦКП-

САЦ) ФИЦ «Казанский научный центр РАН» за возможность проведения экспериментальных исследований.

Цитирование: Минзагирова А. М., Борисова Ю. Ю., Губайдуллин А. Т., Галиханов М. Ф., Сайфина А. Ф., Якубов М. Р., Борисов Д. Н. Композиты на основе полиуретана и модифицированных нефтяных асфальтенов. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2024, 17(3). С. 395–406. EDN: TNLRJU

Introduction

Petroleum asphaltene is a perspective filler in polymer industry due to their structural features and characteristics, as well as high resource potential [1]. Investigation of asphaltene as fillers of various polymers revealed their ability to improve mechanical and rheological characteristics, protect the composites against UV radiation, and inhibit thermal oxidative destruction [2–6]. In this case, the compatibility of asphaltene with the polymer matrix is a decisive factor, which determines the characteristics of polymer composites.

The dispersion of polymer-asphaltene composites for the asphaltene with diverse polarity was studied at mixing with a wide range of polymer matrices (PP, PS, PC, and PMMA) [2]. The authors identified that more polar asphaltene provides better dispersion in the polymers with a higher parameter of polar solubility, which is related to the higher affinity between the matrix and filler with identical polarity. The authors of the work [4] determined that asphaltene acquires and, then, loses solubility in the polymer during high-temperature curing of epoxy resin and forms fine reinforcing particles, which significantly increase the strength of the cured polymer. Han et al. [5] showed that homogeneous dispersion of fractal aggregates is firstly formed at the asphaltene content of 1 % in epoxy resin and that they are consolidated into the network microstructure with an increase in concentration, which leads to the nonuniform distribution in the matrix. Wu and Kessler [6] functionalized asphaltene with silane derivatives and used them as a reinforcing filler in the epoxy resin. This led to a more remarkable increase in the Young's modulus associated with enhancement of phase interaction of functionalized asphaltene and epoxy matrix. Diverse characteristics of polyurethanes (PU) affected nearly all fields of materials science, from shoes to aircraft coatings [7]. However, there are yet no data on the compatibility of polyurethanes with petroleum asphaltene and no studies on the polyurethane–asphaltene composites.

In this work, investigations of polyurethane composites with petroleum asphaltene and their modified derivatives including active functional groups were carried out. In the case of PU composites, mechanical and thermal characteristics, as well as distribution of native and modified asphaltene in the polymer matrix were studied.

Experimental

Materials

The PU from poly(ethylene glycol adipate) (PEGA) with $M=1950$ g/mol of OMA-1950 brand produced by OOO “Kazanskii zavod malotonnazhnoi khimii” and toluene-2,4-diisocyanate (TDI) (Sigma Aldrich) were prepared. The NCO/OH ratios of 1.6/1 and 0.2 wt% of 2,4,6-tris(dimethylaminomethyl) phenol curing agent were employed. After mixing and degassing, the mixture was transferred to the mold and cured at 80°C for 72 h. The samples were maintained for 14 days before measurement of properties.

The PEGA and asphaltenes were physically blended at a mixing speed of 200 rpm at 80 °C for 60 min to facilitate homogenous melt-compounding. The PU composites with 1 and 2.5 wt% native and modified asphaltenes were prepared.

Methods and equipment

Native asphaltenes (A) were extracted from the heavy petroleum of Ashalchinskoye field by precipitation using 20-fold excess of hexane, followed by filtration and extraction by hexane from coprecipitated resins and oils in a Soxhlet apparatus.

Amine derivatives of asphaltenes (AA) were obtained as follows. To the mixture of concentrated sulfuric and nitric acid (20 mL/10 mL), 2 g of asphaltenes was gradually added at stirring. The temperature of the mixture (15–20°C) was maintained for 2 h. Then, excess distilled water was added, the product was filtered and washed until neutral pH and dried at room temperature for 72 h. The product of reaction, nitroasphaltenes (NA), was obtained with the yield of 2.43 g. Then, NA asphaltenes were reduced to AA asphaltenes. For this purpose, 2 g of asphaltenes NA was added at stirring to the mixture of 2.6 g of elemental sulfur to the solution of Na₂S·H₂O (19.5 g Na₂S in 20 mL H₂O) warmed to 70–75 °C. The reaction mixture was maintained for 30 min and cooled to room temperature. Solid AA product was filtered, washed with distilled water up to neutral pH, and dried at room temperature for 72 h (W= 86 wt% –1.71 g).

Sulfonated asphaltenes (SA) were obtained as follows. A portion of asphaltenes (1 g) was dissolved in 100 ml of benzene until complete dissolution and formation of a homogeneous solution. Then a 20-fold excess of sulfuric acid, concentrated by weight, was poured and sulfonation was carried out at a temperature of 80 °C for 4 hours. Afterwards, an excess of water was added and the product was filtered off and dried (W= 120 wt% – 1.2 g).

Carboxylated asphaltenes (CA) were obtained as follows. A total of 2 g of asphaltenes was dissolved in a three-necked flask in 100 mL of toluene (distilled over P₂O₅). Then, 1.5 g maleic anhydride (MA) was added at stirring on a magnetic stirrer under nitrogen flow, and the reaction mixture was refluxed for 8 h at 110 °C. After completion of reaction, toluene was distilled and the residue was washed with acetone on the filter to remove unreacted MA. The asphaltenes-maleic anhydride (AMA) product was dried (W=96 wt% – 1.93 g). After that, 1.5 g of AMA was hydrolyzed by refluxing with reflux condenser in aqueous NaOH (10 wt%) for 3 h until the suspension was dissolved. The reaction mixture was cooled and the CA product was precipitated by adding aqueous HCl (1M). The product was washed with diluted HCl and water and dried in furnace (W=98 wt% – 1.47 g).

Elemental composites of samples was determined using a CHNS-O Euro EA3028-HT-OM analyzer (EuroVector, Italy).

FTIR spectra of samples were recorded in the range of 4000–400 cm⁻¹ on a Vector-22 IR-Fourier spectrometer (Bruker, Germany) with the optical resolution of 4 cm⁻¹. Samples were prepared in tablets with KBr (Acros Organics 206391000).

Tensile strength (TS) and Elongation at break (ε) of the composites were determined according to ISO 527–2:2012 on a Test tensile machine.

The hardness of the PU samples was determined using Shore-D durometer, model TBP-D, according to ISO 868:2003.

The thermal degradation of samples was investigated by TGA using a thermogravimetric instrument STA 449F3 (NETZSCH–Gerätebau GmbH, Germany). An amount of 10–20 mg of sample was heated from 30 up to 500 °C under an argon atmosphere (flow of 50 mL/min) with a heating rate of 10K/min. High purity argon was applied at a gas flow rate of 50 ml/min.

Powder X-ray diffraction measurements were performed on a Bruker D 8 Advance diffractometer equipped with Vario attachment and Vantec linear PSD, using Cu radiation (40 kV, 40 mA) monochromated by the curved Johansson monochromator (λ Cu $K_{\alpha 1}$ 1.5406 Å). Room-temperature data were collected in the reflection mode. Samples in the form of 2mm thick plate were placed on a poly(methyl methacrylate) plate and fixed in a standard sample holder, which was kept spinning (15 rpm) throughout the data collection. Patterns were recorded in the 2θ range between 3° and 80°, in 0.008° steps, with a step time of 0.1–1.0s. For each of the samples several diffraction patterns were obtained with different data acquisition times. Processing of the obtained data performed using EVA software packages [EVA v.11.0.0.3. User Manual. SOCBIM 2005].

Results and discussion

Modification of asphaltenes

Petroleum asphaltenes represent a mixture of polycyclic aromatic hydrocarbons with various O-, S-, and N-functional groups and side alkyl chains. The composition and content of functional groups in asphaltenes could vary significantly depending on their source. Modification of asphaltenes could increase the number of functional groups capable of covalent binding to the active isocyanate group TDI during the synthesis of PU.

AA asphaltenes were prepared according to the modified procedure described in [8]. As a result of modification, a notable increase in the nitrogen content was recorded in the products (Table 1). In IR spectrum of the NA product, the bands of nitro groups appeared at 1344, 1537, 1648 cm^{-1} (C-NO₂ aromatic), and 834 cm^{-1} (C-NO₂ aliphatic); those of nitroso groups appeared 1277 cm^{-1} and those of carbonyl groups appeared at 1719 cm^{-1} . After reduction, the AA product showed the appearance of the bands at 3359 (free), 3223 (associated), and 1596 cm^{-1} , which is intrinsic for stretching and bending vibrations of N-H group in amines.

SA asphaltenes were prepared by exposure of concentrated sulfuric acid on native asphaltenes dissolved in benzene. As a result, there is oxidation and sulfonation of molecules of asphaltenes and a notable increase in sulfur and oxygen contents (Table 1). In IR spectra of the SA product, the vibration

Table 1. Elemental composition of samples

| Samples | Contents elements, wt% | | | | | H/C |
|------------|------------------------|------|------|-------|-------|------|
| | C | H | N | S | O* | |
| A (native) | 80.85 | 8.29 | 1.41 | 7.30 | 2.15 | 1.23 |
| NA | 58.20 | 5.56 | 6.42 | 5.50 | 24.32 | 1.15 |
| AA | 62.14 | 6.63 | 4.87 | 6.27 | 20.09 | 1.28 |
| SA | 65.95 | 6.57 | 1.10 | 10.87 | 15.51 | 1.19 |
| CA | 79.34 | 8.20 | 1.30 | 6.81 | 4.35 | 1.24 |

*oxygen concentration was calculated as a difference between 100 % and the sum of the concentrations of the other elements

bands of sulfonic acid RSO_3H (1171 cm^{-1}), alcohol or phenol C-O (1225 cm^{-1}) and carboxylic groups C=O (1701 cm^{-1}) appeared, and the band intensity of sulfoxide groups S=O (1032 cm^{-1}) increases due to the oxidation of native sulfur in asphaltene molecules [9].

CA asphaltenes were synthesized according to the procedure from [10] by the reaction of asphaltenes with maleic anhydride (MA) and subsequent hydrolysis of the product. In IR spectrum of the CA product, the absorption bands of carboxylic groups appeared at $1782\text{--}1703\text{ cm}^{-1}$ (C=O) and 1222 cm^{-1} (C-O), which indicates the addition of MA to polyaromatic core of asphaltenes.

Modification of asphaltenes always results in a significant increase in oxygen content due to oxidation processes that run in parallel to main processes. The functional groups formed at the polyaromatic core of asphaltene molecules could form chemical bonds with TDI during the synthesis of PU, which can enhance phase adhesion of components and alter characteristics of the produced materials.

Mechanical and physical properties

Polyurethane condensation polymers do not have repeating identical monomer units and consist of different segments linked by various chemical bonds. Most important unit of these polymers is urethane bond ($-\text{NH}-\text{COO}-$), which is formed during the reaction of isocyanate group ($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$) with alcohol group of polyols. In addition to two principal raw materials (polyols and isocyanates), the fillers, which increase hardness, tensile strength, and thermal stability and make the composite material cheaper, are often used [11, 12].

The effect of fillers on composite characteristics depends on their concentration, particle size and shape, as well as interactions with matrix. Inert fillers are not involved in curing of polyurethane and do not alter the NCO-to-OH ratio. When there are functional groups on the filler surface (hydroxyl, carboxylic, amino groups, and others), which are reactive towards isocyanate groups, there is additional covalent binding and crosslink. However, active filler can have a different impact on the composite characteristics in reactive systems depending on its effect on the curing process. If particles react with matrix, they can form strong bonds and increase strength, as well as affect stoichiometry and lead to incomplete curing. When the filler inhibits curing, the matrix around particles would possess a lower degree of curing and, consequently, lower mechanical characteristics.

As follows from Table 2, addition of fillers to PU decreases mechanical characteristics (TS and ϵ) to a different extent and slightly alters harness values of the polymer. A notable decrease in tensile strength and tensile failure values was recorded in the case of the specimen filled with 2.5 wt% of SA asphaltenes, while the Shore D hardness increases almost by the factor of three. Addition of 1 wt% of SA asphaltenes increases the hardness of PU composite by the factor of 1.6; however, tensile strength and elongation at break values change to a lower extent relative to pure PU.

Abrupt changes in the properties of PU can be caused by a change in the degree of crosslinking. To evaluate the degree of curing, we carried out swelling tests in toluene over 72-h period (Fig. 1).

The degree of swelling was calculated using equation $\frac{\omega_1 - \omega_0}{\omega_0} * 100\%$ as the mass ratio of swollen polymer ω_1 and the specimen before swelling ω_0 in the case of PU and its composites with 2.5 wt%

Table 2. Mechanical properties of samples

| Samples | Shore D Hardness | TS, MPa | ϵ , % |
|-----------------|------------------|---------|----------------|
| PU | 17.8 | 35.5 | 892 |
| PU + 1 wt% A | 18.3 | 23.9 | 757 |
| PU + 2.5 wt% A | 19.8 | 24.0 | 795 |
| PU + 1 wt% AA | 17.5 | 26.0 | 879 |
| PU + 2.5 wt% AA | 16.5 | 22.0 | 940 |
| PU + 1 wt% SA | 27.7 | 24.8 | 723 |
| PU + 2.5 wt% SA | 52.7 | 8.9 | 10 |
| PU + 1 wt% CA | 17.8 | 22.6 | 775 |
| PU + 2.5 wt% CA | 18.1 | 22.7 | 787 |

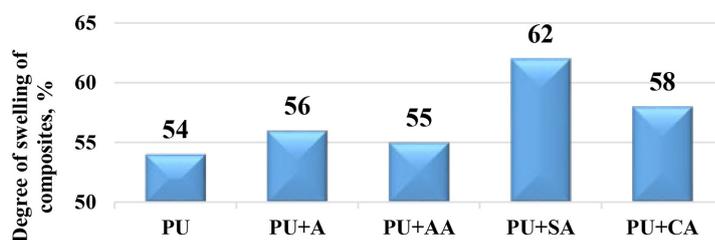


Fig. 1. Degree of swelling of PU and PU composites with 2.5 wt% fillers

of modified asphaltenes. Due to the fact that a lower degree of swelling indicates better curing, it is evident that the specimens filled with 2.5 wt% SA and CA asphaltenes are isolated in the less cured form, while the results vary within the measurement error in the case of other specimens.

Fig. 2 presents TGA and derivative thermogravimetry (DTG) curves of the pure PU and PUs composites with 2.5 wt% fillers. Thermal stability study of PU and its composites using TGA technique in inert argon atmosphere showed that addition of native and modified asphaltenes affect marginally the thermal stability of the specimens, except for the composites with AA asphaltenes. PU composites

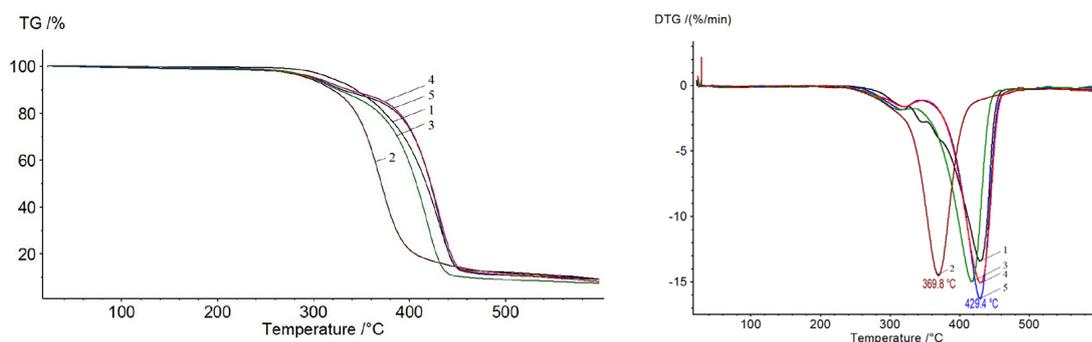


Fig. 2. TG and DTG curves of the PU (black (1)) and composites with 2.5 wt% AA (brown (2)), CA (green (3)), SA (red (4)), A (blue (5)) asphaltenes

Table 3. The temperature of 5, 10 and 50 % weight loss of samples according TGA

| Samples | T _{5 %} [°C] | T _{10 %} [°C] | T _{50 %} [°C] |
|-----------------|-----------------------|------------------------|------------------------|
| PU | 318.1 | 344.0 | 417.3 |
| PU + 1 wt% A | 307.3 | 337.8 | 419.9 |
| PU + 2.5 wt% A | 300.3 | 329.7 | 421.8 |
| PU+1 wt%AA | 301.9 | 327.0 | 381.5 |
| PU+2.5 % AA | 294.1 | 319.6 | 370.5 |
| PU + 1 wt% SA | 300.8 | 329.9 | 423.9 |
| PU + 2.5 wt% SA | 303.0 | 336.3 | 422.2 |
| PU + 1 wt% CA | 307.3 | 325.0 | 408.7 |
| PU + 2.5 wt% CA | 297.7 | 325.5 | 407.1 |

show a lower thermal stability at the earlier stage (T_{5 %} and T_{10 %}) as compared to pure PU; however, the composites with native A and modified SA asphaltenes demonstrated opposite trend at higher temperature (T_{50 %}) (Table 3). The good thermal stability of composites with SA asphaltenes seems to be related to the post-curing of the composite under conditions of increasing temperature during TGA. A significant decrease in thermal stability was recorded for the PU composites filled with AA asphaltenes, which is related to the presence of a larger number of biuret bonds possessing lower temperature of destruction as compared to urea and polyurethane bonds [13].

X-ray powder diffraction studies

A series of polyurethane composites with native and modified asphaltenes A, AA, SA and CA were studied by powder X-ray diffraction; the obtained experimental diffraction patterns of the samples are shown in the Fig. 3–7. For comparison, an analysis of the phase state of the original polyether urethane PU and individual asphaltenes A, AA, SA, and AC was preliminarily carried out. As can be seen from the diffraction pattern of original polyurethane (blue curve in Fig. 3) broadened peaks are observed in the range of 2θ angles of 20.5° and 43°, which indicates an amorphous structure of the sample under study.

For asphaltene samples, typical diffraction patterns are observed with two adjacent diffuse peaks in the region of diffraction angles 2θ 16–19° and 25–27°, which are usually correlated with the contributions to the diffraction of more or less ordered aliphatic and aromatic components of asphaltene, respectively [14, 15]. A qualitative analysis of the diffraction patterns presented in Figure 3 indicates that the content and nature of the distribution of the components are somewhat different for pairs of asphaltenes – asphaltenes SA, AA and asphaltenes A, AC.

Fig. 4a shows experimental diffraction patterns for samples of pure polyurethane, and polyurethanes modified with native asphaltenes at its content of 1 wt% and 2.5 wt%. As a comparison of the diffraction patterns shows, the introduction of the native asphaltenes did not lead to noticeable structural changes in the modified polyurethane in both cases. Samples with 1 wt% and 2.5 wt% asphaltenes are also amorphous, and the invariance of the shape of the amorphous halo testifies in favor of the assumption of a homogeneous distribution of asphaltene molecules in the polymer matrix. This is also evidenced by the uniform black color of the obtained samples of the modified polyurethane (Fig. 4b).

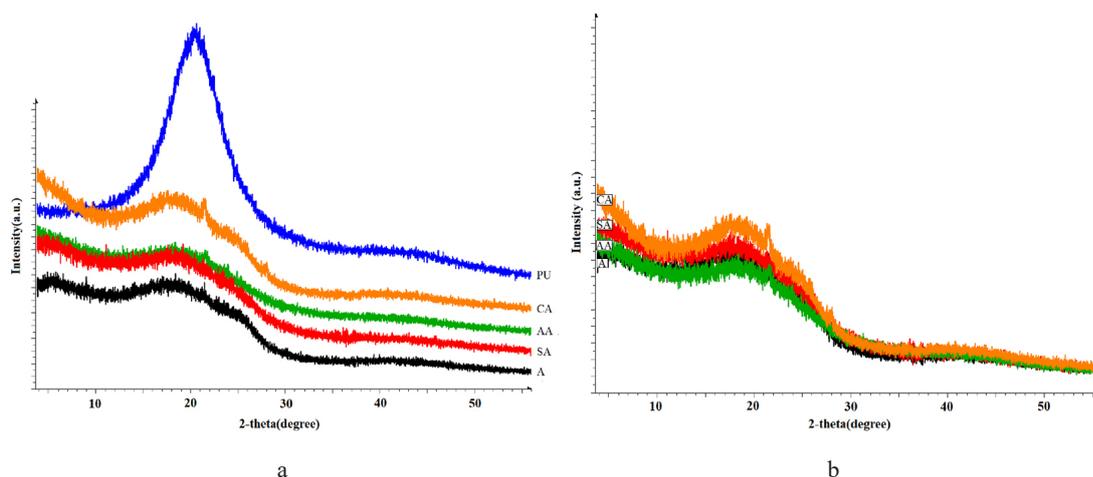


Fig. 3. Experimental powder diffraction patterns for samples: initial PU (blue curve) and asphaltenes A (black curve), SA (red curve), AA (green curve) and CA (orange curve): (a) for clarity, the curves are shifted relative to each other along intensity axes; (b) X-ray diffraction patterns of four asphaltene samples are conditionally superimposed on each other

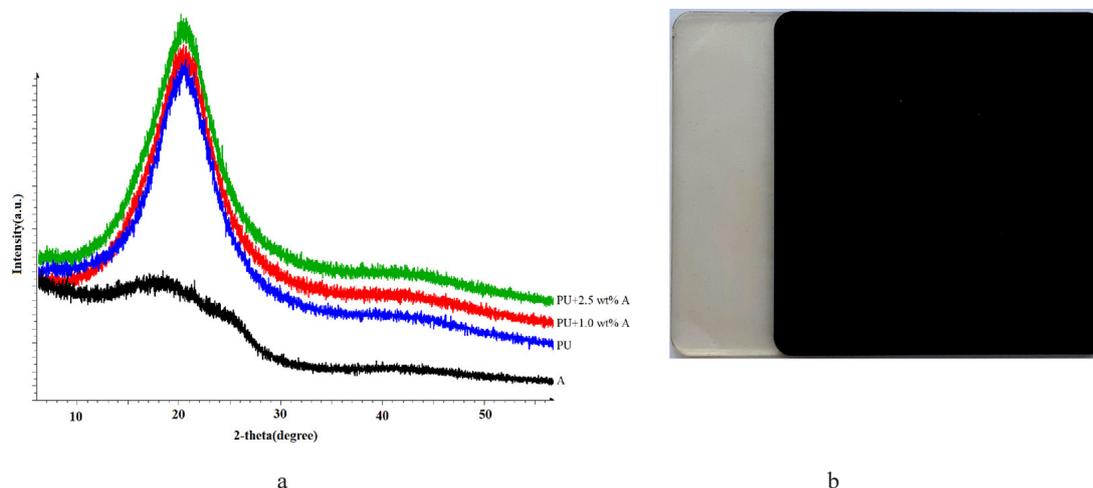


Fig. 4. Experimental powder diffraction patterns for samples (from bottom to top): native asphaltene A (black curve), original PU (blue curve) and samples of polyurethanes modified with native asphaltene at its content of 1 % (red curve) and 2.5 % (green curve): (a) for clarity, the curves are shifted relative to each other along the intensity axis; (b) photo of clarity PU and PU composite with 2.5 % wt. native asphaltene A

A similar picture is observed for polyurethane samples modified with different amounts of asphaltene AA (Fig. 5). The curves for both modified samples have two broadened peaks, which indicates their amorphous structure.

For polyurethane samples modified with asphaltene CA, the powder diffraction patterns (Fig. 6) show a number of weak interference peaks corresponding to the crystalline phase. Comparison of the obtained diffraction patterns with the experimental diffraction pattern for pure crystallized polyester indicates that the crystalline component in both modified polyether urethanes is the crystalline

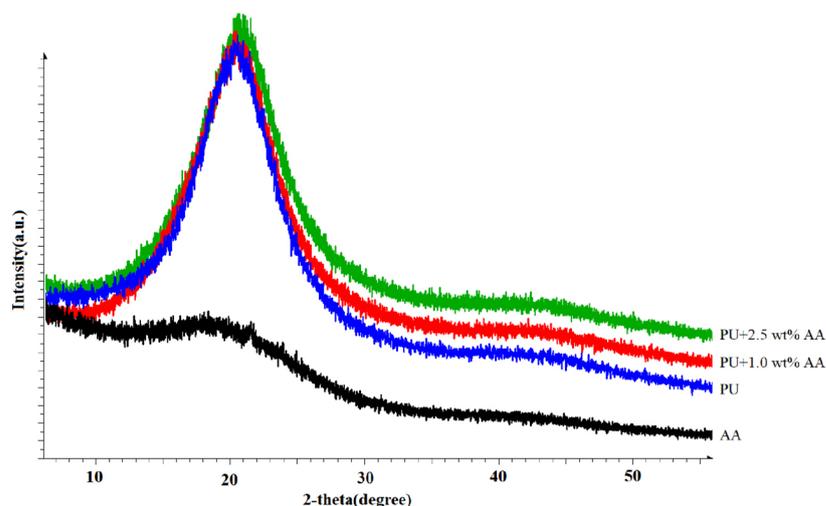


Fig. 5. Experimental powder diffraction patterns for samples (from bottom to top): modified asphaltene AA (black curve), initial polyurethane (blue curve) and samples of polyurethanes modified with asphaltene AA at its content of 1 % (red curve) and 2.5 % (green curve). For clarity, the curves are shifted relative to each other along the intensity axis

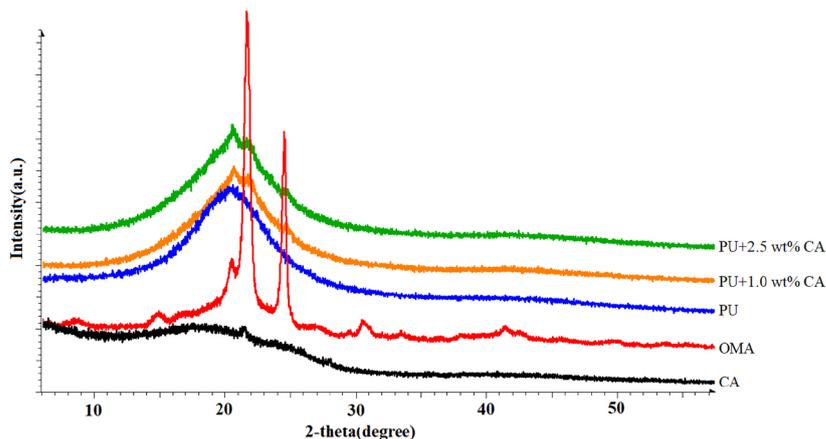


Fig. 6. Experimental powder diffraction patterns for samples (from bottom to top): modified asphaltene CA (black curve), original polyester (OMA) (red curve), original PU (blue curve) and samples of polyurethanes modified with asphaltene CA at its content of 1 % (orange curve) and 2.5 % (green curve). For clarity, the curves are shifted relative to each other along the intensity axis

phase of polyester. For these samples, the degree of crystallinity was calculated, which turned out to be 3.5 % and 2.9 %, respectively.

The experimental curves for a series of samples of polyurethane modified with asphaltene SA are shown in Fig. 7. For this series of samples, it was unexpected that with an asphaltene SA content of 2.5 wt% in the modified polyurethane, a high degree of crystallization of the polyester component is observed, while at asphaltene content of SA of 1 %, no signs of crystallinity are observed at all. For a sample of modified polyurethane with asphaltene SA content of 2.5 wt%, using the TOPAS program, the degree of crystallinity was calculated, which turned out to be 65.3 %. The asphaltene phase itself

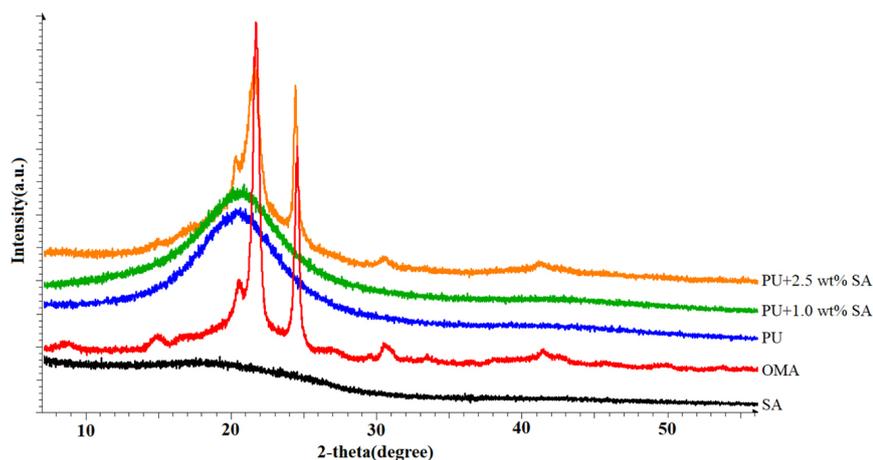


Fig. 7. Experimental powder diffraction patterns for samples (from bottom to top): asphaltenes SA (black curve), original polyester (OMA) (red curve), original PU (blue curve) and samples of polyurethanes modified with asphaltenes SA at its content of 1 % (green curve) and 2.5 % (orange curve). For clarity, the curves are shifted relative to each other along the intensity axis

does not manifest itself in any way on the diffractograms due to its nanostructured nature even in the initial state.

Conclusion

Thus, the introduction of native or modified asphaltenes in concentrations of 1 and 2.5 wt% into the polyurethane matrix does not lead to the separation of these components into individual phases, but most likely leads to their homogeneous distribution in the polymer matrix, which is reflected in the absence of visible manifestations of their contribution into the overall diffraction pattern. At the same time, in several cases of modification, namely, in the modification of polyurethanes with carboxylated or sulfonated asphaltenes, this process is accompanied by crystallization of the oligoether component of polyurethane, which indicates the degree of crosslinking of the material. The low degree of crosslinking for polyurethanes containing 2.5 wt% of sulfonated asphaltenes leads to a significant reduction in mechanical properties and an increase in the hardness of the composite. An interesting fact is the improvement in the thermal stability of the composite with sulfonated asphaltenes relative to pure polyurethane, which can be explained by post-curing of the composite at high temperatures in TGA experiment. On the contrary, the decrease in the thermal stability of the composite with asphaltenes containing amino groups is associated with the formation of biuret bonds, which have a low temperature of destruction compared to urea and urethane bonds. Nevertheless, the active binding of the amino groups of asphaltenes with isocyanate moieties during polyurethane polymerization leads to an improvement in the elongation at break compared to pure polyurethane. Composites containing 1 and 2.5 wt% of native asphaltenes showed good results in terms of hardness, thermal stability, and homogeneity of asphaltene distribution in the polymer matrix.

References

- [1] Kamkar M., Natale G. A review on novel applications of asphaltenes: A valuable waste. *Fuel* 2021. Vol. 285. P. 119272.
- [2] Eshraghian A., Kamkar M., and Sundararaj U. Asphaltene/polymer composites: Morphology, compatibility, and rheological properties. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 2023. Vol. 101 (3). P. 1421–1439.
- [3] Siddiqui M.N., Redhwi H.H., Younas M., Al-Arfaj A.A., Hussain S., Naim M. Durability study of asphaltene-reinforced HDPE and LDPE composites under UV irradiation and local weathering exposure. *Polymer Bulletin* 2021. Vol. 78. P. 4487–4503.
- [4] Ignatenko V.Y., Kostyuk A.V., Kostina J.V., Bakhtin D.S., Makarova V.V., Antonov S.V., Ilyin S.O. Heavy crude oil asphaltenes as a nanofiller for epoxy resin. *Polymer Engineering & Science* 2020, Vol. 60 (7). P. 1530–1545.
- [5] Han X., Su W., Gong J., Xi Z., Zhang J., Cai J., Wang Q., Xie H. Microstructure and dynamic mechanical properties epoxy/asphaltene composites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2022. Vol. 147 (3). P. 2209–19.
- [6] Wu H., Kessler MR. Asphaltene: structural characterization, molecular functionalization, and application as a low-cost filler in epoxy composites. *RSC Advances* 2015. Vol. 5(31). P. 24264–24273.
- [7] Das A., Mahanwar P. A brief discussion on advances in polyurethane applications. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research* 2020. Vol. 3(3). P. 93–101.
- [8] Nagornova O. A., Foss L. E., Shabalin K. V., Musin L. I., Borisov D. N., Yakubov M. R. Preparation of asphaltene-based anion-exchange resins and their adsorption capacity in the treatment of phenol-containing wastewater. *Petroleum Chemistry* 2021. Vol. 61. P. 624–630.
- [9] Makarova V.V., Gorbacheva S.N., Kostyuk A.V., Antonov S.V., Borisova Y.Y., Borisov D.N., Yakubov M.R. Composites based on neat and modified asphaltenes and paraffin: Structure, rheology and heat conductivity. *Journal of Energy Storage* 2022. Vol. 47. P. 103595.
- [10] Ismail A. I., Atta A. M., El-Newehy M., El-Hefnawy M. E. Synthesis and Application of New Amphiphilic Asphaltene Ionic Liquid Polymers to Demulsify Arabic Heavy Petroleum Crude Oil Emulsions. *Polymers* 2020. Vol. 12(6). P. 1273.
- [11] Petrović Z.S., Javni I., Waddon A., Bánhegyi G. Structure and properties of polyurethane–silica nanocomposites. *Journal of applied polymer science* 2000. Vol. 76(2). P. 133–151.
- [12] Javaid M. A., Rizwan M., Khera R. A., Zia K. M., Saito K., Zuber M., Langer P. Thermal degradation behavior and X-ray diffraction studies of chitosan based polyurethane bio-nanocomposites using different diisocyanates. *International journal of biological macromolecules* 2018. Vol. 117. P. 762–772.
- [13] Semsarzadeh M. A., Navarchian A. H. Effects of NCO/OH ratio and catalyst concentration on structure, thermal stability, and crosslink density of poly (urethane-isocyanurate). *Journal of applied polymer science* 2003. Vol. 90(4). P. 963–972.
- [14] Yen T.F. Multiple structural orders of asphaltenes. *Developments in petroleum science* 1994. Vol. 40. P. 111–123.
- [15] Yen T.F., Erdman J.G., Pollack S.S. “Investigation of Structure of Petroleum Asphaltenes By X-Ray Diffraction,” *Analytical Chemistry* 1961, 33(11). P. 1587–1594.

EDN: RFQOGO

УДК 547.992.3; 634.0.86

The Effect of Thermal-Alkaline Activation of Larch Bark with NaOH on the Structure and Sorption Properties of the Obtained Active Carbons

Nadezhda M. Mikova*, Ivan P. Ivanov,
Anatoliy M. Zhizhaev and Boris N. Kuznetsov
*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
Federal Research Center “Krasnoyarsk Scientific Center SB RAS”
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 03.07.2024, received in revised form 04.08.2024, accepted 05.08.2024

Abstract. The influence of the method of thermal-alkaline activation of biochars from larch bark with NaOH on the formation of the porous structure of active carbons was established. A comparison was made of the textural characteristics and sorption properties of the active carbon samples obtained by thermal-alkaline activation of the original and carbonized larch bark. The possibility of regulation of the textural, morphological and sorption properties of active carbons by varying the method of thermal alkaline activation of the bark is shown. The most effective development of the porous structure of active carbons was observed after thermal-alkaline activation (800 °C, 20 % NaOH) of larch bark subjected to carbonization at temperatures 400 °C and 600 °C. The specific surface area of these samples reaches to 546 m²/g and 501 m²/g, respectively. Active carbons obtained by thermal-alkaline activation (800 °C, 10 % and 20 % NaOH) of the original bark have less developed specific surface area (260 and 380 m²/g, respectively). Pre-carbonization of the bark also helps to increase more than double the yield of active carbons (61.3–83.2 % wt.) compared their yield from non-carbonized bark (29.6–32.4 % wt.). The best adsorption capacity in relation to benzene (350 mg/g) is demonstrated by a sample of active carbon obtained by thermal-alkaline activation of bark, pre-carbonized at 400 °C, and in terms of methylene blue sorption (94 mg/g) – by a sample obtained from bark pre-carbonized at 600 °C.

Keywords: larch bark, biochar, thermo- alkaline activation NaOH, porosity, morphology, adsorption properties.

Acknowledgments. The study was carried out within the framework of the state assignment for the Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, FRC Krasnoyarsk Scientific Center of SB

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: nm@icct.ru

RAS (Budget Project FWES-2021–0017). The work used the equipment of the Krasnoyarsk Regional Center for Collective Use of the FRC Krasnoyarsk Scientific Center of the SB RAS.

Citation: Mikova N. M., Ivanov I. P., Zhizhaev A. M., Kuznetsov B. N. The effect of thermal-alkaline activation of larch bark with NaOH on the structure and sorption properties of the obtained active carbons. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2024, 17(3), 407–418. EDN: RFQOGO



Влияние термощелочной активации NaOH коры лиственницы на структуру и сорбционные свойства полученных активных углей

**Н. М. Микова, И. П. Иванов,
А. М. Жижаев, Б. Н. Кузнецов**

*Институт химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»
Российская Федерация, Красноярск*

Аннотация. Установлено влияние способа термощелочной активации NaOH биоуглей из коры лиственницы на формирование пористой структуры активных углей. Проведено сопоставление текстурных характеристик, морфологических и сорбционных свойств активных углей, полученных путем термощелочной активации исходной и карбонизованной коры лиственницы. Показана возможность регулирования текстурных, морфологических и адсорбционных свойств активных углей путем вариации способа термохимической активации коры. Наиболее эффективное развитие пористой структуры активных углей наблюдалось при активации NaOH коры лиственницы, подвергнутой карбонизации при температурах 400 и 600 °С. Удельная поверхность этих образцов составляет 546 и 501 м²/г соответственно. Активные угли, полученные термощелочной активацией (800 °С, 10 % и 20 % NaOH) исходной коры лиственницы, имеют менее развитую удельную поверхность (260 м²/г и 380 м²/г соответственно). Предварительная карбонизация коры также способствует повышению более чем вдвое выхода активированных активных углей (61.3–83.2 мас%) по сравнению с их выходом при использовании исходной коры (29.6–32.4 мас%). Методом СЭМ установлено, что морфология активных углей из коры лиственницы зависит от способа их получения. Лучшую адсорбционную способность по отношению к бензолу (350 мг/г) демонстрирует образец активного угля, полученный щелочной активацией коры, предварительно карбонизованной при 400 °С, а по сорбции метиленового синего (94 мг/г) – образец активного угля, полученный из коры, карбонизованной при 600 °С.

Ключевые слова: кора лиственницы, биоуголь, термощелочная активация NaOH, пористость, морфология, адсорбционные свойства.

Благодарности. Работа выполнена в рамках Государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН ФИЦ КНЦ СО РАН, проект FWES-2021–0017. В исследовании использовано оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Цитирование: Микова Н. М., Иванов И. П., Жижаев А. М., Кузнецов Б. Н. Влияние термощелочной активации NaOH коры лиственницы на структуру и сорбционные свойства полученных активных углей. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2024, 17(3). С. 407–418. EDN: RFQOGO

Введение

Древесная кора образуется в огромных количествах при механической и химической переработке древесины [1]. Кора содержит разнообразные химические вещества, которые можно использовать в самых разных областях: от фармацевтики до производства «зеленых» полимеров и углеродных материалов [2, 3]. Доступность и относительная дешевизна отходов древесной коры делает их неисчерпаемым возобновляемым ресурсом для получения широко востребованных пористых углеродных материалов [3, 4]. Следует полагать, что в ближайшие годы потребность в таких материалах будет постоянно возрастать в процессах очистки воды и газообразных выбросов [5].

Среди различных видов коры хвойных пород деревьев кора лиственницы отличается высоким содержанием ароматических компонентов – лигнина и экстрактивных веществ, представленных в основном конденсированными танинами, содержание которых достигает 12–15 % [2, 6]. По сравнению с другими породами хвойных пород, суммарное содержание таннинов и лигнина в коре *Larix Sibirica* является сопоставимым или выше, чем в коре сосны (*Pinus sylvestris*) или ели (*Picea abies*) [7], что может способствовать повышению выхода биоуглей при карбонизации коры. Кроме того, исходная кора лиственницы по сравнению с другими имеет более пористую и рыхлую структуру с относительно высокой долей пробковых клеток [8]. Эти морфологические особенности её строения способствуют лучшему проникновению во внутренние поры коры растворов активирующих реагентов, тем самым облегчая активацию и способствуя развитию пористости получаемых активных углей [9].

Ранее нами были синтезированы и изучены микропористые углеродные материалы с высокой удельной поверхностью щелочной активацией лигноцеллюлозной биомассы с использованием расплавов щелочных гидроксидов KOH и NaOH [10, 11]. Однако для развития микропористости в активированном углеродном материале необходимо использовать достаточно большое количество щелочной добавки [12, 13]. Это увеличивает количество щелочного реагента, способствует коррозии оборудования, создаёт опасность загрязнения окружающей среды значительным объемом промывных вод и накапливанию нежелательных примесей в углеродном материале. Поэтому снижение содержания активирующего агента является актуальной задачей при разработке эффективных способов активации углеродсодержащих материалов.

Пропитка лигноцеллюлозных материалов растворами соединений калия и натрия позволяет снизить содержание щелочного агента и обеспечить относительно однородное его распределение не только по поверхности, но и по всему объему материала, что способствует эффективному развитию пористости в ходе последующей термохимической активации и увеличению выхода конечного продукта.

Соединения калия (гидроксиды, карбонаты) являются эффективными активирующими агентами в процессах карбонизации различных видов биомасс с получением высокопористых углеродных материалов [14–16] и могут играть важную роль в развитии пористости при химической активации углеродсодержащих материалов. Также использование NaOH вместо KOH является предпочтительным из-за его меньшей стоимости. Следует отметить, что имеются определенные различия в каталитическом действии KOH и NaOH при активации биомассы [15]. Активирующее действие KOH наиболее полно проявляется в случае углеродных материалов с упорядоченной структурой. В отличие от этого NaOH способствует развитию пористости при активации менее упорядоченных углеродсодержащих материалов [13, 16].

Цель проведения настоящего исследования состояла в установлении влияния добавок гидроксида натрия, нанесенных методом пропитки на кору лиственницы и биоугли, полученные карбонизацией коры при температурах 400–800 °С, на пористую структуру, морфологию и сорбционные свойства полученных активных углей.

Экспериментальная часть

В экспериментах использовали кору деревьев лиственницы сибирской (*Larix Sibirica*), произрастающих в окрестностях г. Красноярска (фракция 0.25–0.5 мм, влажность 6 %). Химический состав коры (% мас): целлюлоза – 25,3; лигнин – 38,8; полисахариды – 37,9 (в том числе легкогидролизуемые 13,2; трудногидролизуемые 24,7, экстрактивные – 19,6; зола – 2,8). Элементный состав коры лиственницы (КЛ): С – 49,28; Н – 5,68; N – 1,12; О – 43,92 (% мас).

Используемый в работе метод модифицирования коры лиственницы основывался на её пропитке (по влагоемкости) 10 и 20 %-ными водными растворами NaOH с последующей сушкой и карбонизацией при температуре 800 °С. Активированные NaOH углеродные образцы из исходной коры были обозначены с учетом использованных количеств NaOH: АКЛ/NaOH-10, АКЛ/NaOH-20. В качестве образца сравнения использовали немодифицированную кору лиственницы (АКЛ-0).

Предварительную термическую обработку коры до требуемой температуры осуществляли в продуваемой аргоном электрической печи при скорости подъема температуры 10 °С/мин и выдержке 0.5 ч при конечной температуре (400–800 °С). Полученные образцы биоуглей обозначали как (КЛ-х), где х – температура карбонизации.

Карбонизацию образцов биоуглей с нанесенным NaOH проводили в проточном реакторе из нержавеющей стали объемом 0.9 л, помещенном в трубчатую электрическую печь. Нагрев осуществляли со скоростью 10°/мин в потоке аргона, подаваемого со скоростью 60 л/ч. Выдержка при температуре 800 °С во всех случаях составляла 0.5 ч, затем образцы охлаждали в атмосфере аргона. Отмывку от неорганических примесей карбонизованных смесей проводили 1М раствором HCl, затем горячей (70 °С) дистиллированной водой до отсутствия следов ионов хлора в промывных водах. Полученные углеродные образцы биоуглей обозначали как КЛ-х/NaOH-у, где х – температура карбонизации коры, у – количество введенной щелочи (10–20 мас%).

Элементный состав исследуемых образцов определяли с использованием CHNS- анализатора *Vario EL Cube* (Elementar, Германия) при температуре печи сжигания 1150 °С. Масса образца составляла 3–5 мг.

Текстурные характеристики Na-активированных образцов рассчитывали из изотерм адсорбции и десорбции азота, полученных при –196 °С в диапазоне относительных давлений

P/P_0 от 0.005 до 0.995 с использованием адсорбционного автоматического анализатора ASAP 2020 (Micromeritics). Перед измерением углеродные образцы предварительно дегазировали под вакуумом при температуре 250 °С в течение 12 ч. Для характеристики пористой структуры образцов использовали следующие параметры: удельную площадь поверхности, определённую методом Брунауэра–Эммета–Теллера ($S_{\text{БЭТ}}$), и суммарный объем пор ($V_{\text{пор}}$), рассчитанный по объему сорбированного азота при относительном давлении $P/P_0 \geq 0.995$. Распределение мезопор по размерам определяли методом Баррета–Джойнера–Халенды (ВЖН).

Морфологию углеродных образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) по изображениям в обратно отраженных электронах с использованием настольного сканирующего электронного микроскопа ТМ-4000 Plus (Hitachi) и во вторичных электронах с использованием сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения S 5500 (Hitachi). Микрорентгеноспектральный анализ химического состава образцов (РСА) в определенных областях поверхности выполнен в соответствии с описанием в Приложении (см. Supplementary).

Сорбционную активность углеродных образцов по отношению к бензолу проводили в стационарных условиях заполнения пор сорбента парами бензола (в эксикаторе). Количество поглощенного бензола рассчитывали исходя из разницы массы сорбента до и после сорбции спустя 24 ч.

Изучение сорбционной способности образцов по отношению к красителю метиленовому синему (МС) проводили в водных растворах. Количество сорбированного маркерного вещества рассчитывали по разнице концентрации МС до и после сорбции с использованием фотометра КФК-3 (Россия) при длине волны 664 нм.

Результаты и обсуждение

Элементный состав исходных и активированных NaOH биоуглей из коры лиственницы приведен в табл. 1.

С ростом температуры карбонизации наблюдается последовательное возрастание в образцах исходных биоуглей относительного содержания углерода (от 71.82 до 87.56 % мас) и снижение содержания кислорода (от 23.73 до 8.93 % мас). Одновременно происходит уменьшение выхода биоугля с 49.4 до 35.8 % мас. О повышении степени обуглероженности материала по мере повышения температуры карбонизации коры от 400 до 800 °С свидетельствует снижение атомного отношения Н/С от 0.54 до 0.28 [17].

Термоактивация при 800 °С биоуглей, обработанных NaOH, приводит к изменению их элементного состава. Атомное отношение Н/С в активированных щелочью образцах биоуглей при этом уменьшается от 0.33 до 0.20, что свидетельствует о высокой степени их карбонизации [17].

Пористая структура активированных NaOH биоуглей из коры лиственницы

Сопоставлено влияние обработок 10 % и 20 % растворами NaOH исходной и карбонизованной при 800 °С коры лиственницы на пористую структуру полученных активных углей. Характеристики пористой структуры углей, полученных термощелочной активацией коры лиственницы, были определены методом БЭТ (табл. 2).

Наиболее развитую удельную поверхность ($S_{\text{БЭТ}}$) имеет образец, полученный карбонизацией коры, обработанной коры 20 % раствором NaOH (380 м²/г). В этом образце относительная доля объема микропор составляет 76,0 %, а средний размер пор – 2,2 нм. Обработка коры 10 %

Таблица 1. Выход и элементный состав образцов биоуглей, полученных из коры лиственницы

Table 1. Yield and elemental composition of biochar samples, obtained from larch bark

| Образец | N [%] | C [%] | H [%] | O _{diff} [%] | H/C (ат.) | Выход, % мас |
|--|-------|-------|-------|-----------------------|-----------|-----------------|
| Образцы биоуглей из коры лиственницы | | | | | | |
| КЛ-400 | 1.21 | 71.82 | 3.24 | 23.73 | 0.54 | 49.4 |
| КЛ-600 | 1.40 | 85.02 | 2.95 | 11.63 | 0.42 | 38.6 |
| КЛ-800 | 1.45 | 87.56 | 2.06 | 8.93 | 0.28 | 35.8 |
| Образцы биоуглей, активированные NaOH при 800 °C | | | | | | |
| КЛ-400/NaOH-10 | 1.91 | 82.38 | 2.27 | 13.44 | 0.33 | 65.8 |
| КЛ-400/NaOH-20 | 2.00 | 83.51 | 2.03 | 12.46 | 0.29 | 61.3 |
| КЛ-600/NaOH-20 | 1.53 | 76.64 | 1.38 | 20.45 | 0.22 | 66.0 |
| КЛ-800/NaOH-10 | 1.31 | 79.67 | 1.36 | 17.66 | 0.20 | 83.2 |
| КЛ-800/NaOH-20 | 1.36 | 75.66 | 1.30 | 11.68 | 0.21 | 74.0 |

Таблица 2. Характеристики пористой структуры активированных углей, полученных карбонизацией при 800 °C коры лиственницы, модифицированной NaOH

Table 2. Characteristics of the porous structure of activated carbons, obtained by carbonization at 800 °C larch bark modified with NaOH

| Образец | S _{БЭТ} , м ² /г | S _{микр} , м ² /г | V _{общ} , см ³ /г | V _{микр} , см ³ /г | V _{мез} , см ³ /г | D _{микр} , нм | D _{мез} , нм | Сорбция C ₆ H ₆ , мг/г | Выход % мас |
|--------------|---|--|--|---|--|---------------------------|--------------------------|---|----------------|
| АКЛ-0 | 190 | 168 | 0.11 | 0.08 | 0.03 | 2.46 | 8.05 | 110 | 35.8 |
| АКЛ/ NaOH-10 | 260 | 207 | 0.19 | 0.10 | 0.09 | 3.94 | 20.1 | 190 | 32.4 |
| АКЛ/ NaOH-20 | 380 | 288 | 0.22 | 0.17 | 0.06 | 2.21 | 7.35 | 208 | 29.6 |

раствором NaOH оказывает менее выраженное влияние на развитие её пористой структуры при карбонизации. Удельная поверхность образца КЛ/NaOH-10 составляет 260 м²/г, а средний размер пор – 3.94 нм. Объем мезопор в этом образце составляет около 47.4 %.

Следует отметить, что удельная поверхность карбонизированной при 800 °C немодифицированной коры лиственницы равна 190 м²/г. Таким образом, активация 20 % раствором NaOH позволяет в два раза увеличить удельную поверхность и общий объем пор образца полученного активного угля. Термощелочная активация коры лиственницы повышает почти в два раза их сорбционную способность к поглощению паров бензола (190–208 мг/г).

Предварительная карбонизация коры лиственницы была использована в качестве способа трансформации ее химического состава и структуры. Увеличение температуры карбонизации коры лиственницы с 400 до 600 и 800 °C повышает удельную поверхность получаемых биоуглей с 98 до 126 и 190 м²/г и пористый объем с 0.08 до 0.09 и 0.11 г/см³.

Для улучшения текстурных характеристик биоуглей из коры лиственницы использовали их термощелочную активацию NaOH. В табл. 3 приведены текстурные характеристики образцов, полученных активацией при 800 °C биоуглей из коры лиственницы, обработанных 10 % и 20 % NaOH.

Таблица 3. Характеристики пористой структуры биоуглей из коры лиственницы, активированных NaOH при 800 °С (данные метода БЭТ)

Table 3. Characteristics of the porous structure of biochar from larch bark activated NaOH at 800 °C (data of the BET method)

| Образец биоугля | Характеристики параметров пористости | | | | | | | | |
|-----------------|--------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------|-------------|-------------------------|
| | СБЭТ м ² /г | Смкр. м ² /г | Свнеш. м ² /г | Вобщ. см ³ /г | Смкр. см ³ /г | Смез. см ³ /г | Смкр. нм | Смез. нм | Сорбция бензола мг/г |
| КЛ-400/ NaOH-10 | 490 | 426 | 63 | 0.24 | 0.17 | 0.06 | 1.93 | 4.49 | 200 |
| КЛ-400/ NaOH-20 | 546 | 467 | 79 | 0.29 | 0.19 | 0.11 | 2.15 | 5.44 | 350 |
| КЛ-600/ NaOH-20 | 501 | 457 | 45 | 0.25 | 0.20 | 0.05 | 2.00 | 3.94 | 273 |
| КЛ-800/ NaOH-10 | 192 | 155 | 34 | 0.11 | 0.07 | 0.05 | 2.28 | 4.53 | 134 |
| КЛ-800/ NaOH-20 | 410 | 361 | 49 | 0.23 | 0.16 | 0.08 | 2.13 | 3.99 | 172 |

Образцы активированных биоуглей существенно различаются по своим текстурным параметрам. Наиболее высокую удельную поверхность (546 м²/г) и общий объем пор (0.29 см³/г) имеет образец КЛ-400/NaOH-20. Использование стадии предварительной карбонизации коры перед щелочной активацией приводит к получению более упорядоченного углеродного материала и, следовательно, менее реакционноспособного в процессе активации. О том, что термическая предобработка углеродсодержащих материалов снижает их реакционную способность при последующей активации, отмечали авторы [18]. С повышением температуры карбонизации коры лиственницы до 800 °С структура полученного биоугля становится менее реакционноспособной для активации NaOH, что приводит к снижению удельной поверхности и объема пор полученного активного угля (табл. 3).

Полученные результаты находятся в хорошем соответствии с описанными в литературе сведениями по активации NaOH лигноцеллюлозного сырья различной природы [12], указывающими на то, что активирующий эффект NaOH наиболее выражен по отношению к углеродным материалам с разупорядоченной структурой и большим содержанием функциональных групп.

Предварительная карбонизация коры лиственницы способствует повышению более чем вдвое выхода активных углей по сравнению с их выходом из термически необработанной коры (табл. 1 и 2). На развитие пористой структуры биоугля при его термощелочной активации влияет количество используемого NaOH. При введении меньшего количества щелочи (10 % раствор) не достигается эффекта активации в образце биоугля КЛ-800/NaOH-10, и его удельная поверхность остается такой же, как в случае исходного биоугля (192 м²/г).

При анализе формы изотермы адсорбции-десорбции азота (–196 °С) можно сделать определенные выводы о характере пористой структуры активированных биоуглей (рис. 1).

Следует отметить, что форма изотерм I–3 адсорбции азота на активированных биоуглях соответствует монослойной-многослойной адсорбции на микро-/мезопористых материалах (смешанный I–IV тип пористых материалов, согласно классификации IUPAC) [19]. Изотерма образца КЛ-400/NaOH-20 (рис. 1–I) имеет наиболее выраженную петлю гистерезиса типа H1 при P/P₀ в диапазоне от 0.4 до 1. Такая форма изотермы в большей степени отвечает IV типу и свойственна мезопористым материалам. Более крутой адсорбционный «хвост» при высоком

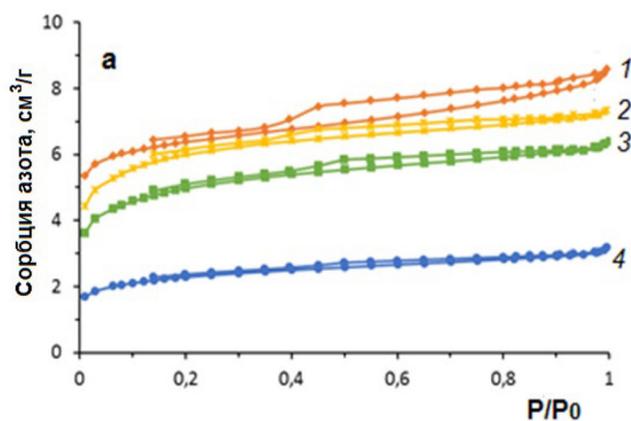


Рис. 1. Изотермы сорбции N₂ при –196 °С на образцах активированных биоуглей: 1 – КЛ-400/NaOH-20; 2 – КЛ-600/NaOH-20; 3 – КЛ-800/NaOH-20; 4 – КЛ-800/NaOH-10

Fig. 1. Isotherms of N₂ sorption at –196 °C on activated carbon samples: 1 – KL-400/NaOH-20; 2 – KL-600/NaOH-20; 3 – KL-800/NaOH-20; 4 – KL-800/NaOH-10

относительном давлении $P/P_0 \geq 0.9$ свидетельствует о наличии макропор в этом образце [19]. Изотерма 4 имеет выход на плато практически без петли гистерезиса, что характеризует образец КЛ-800/NaOH-10 как микропористый, с однородным и узким распределением пор по размерам. Однако этот образец имеет самые низкие значения удельной поверхности ($192 \text{ м}^2/\text{г}$) и объема микропор ($0.07 \text{ см}^3/\text{г}$).

Сорбционная емкость по бензолу активированных биоуглей коррелирует со степенью развития их пористой структуры и достигает максимального значения для образца КЛ-400/NaOH-20 ($350 \text{ мг}/\text{г}$), который имеет наиболее высокие значения удельной поверхности ($546 \text{ м}^2/\text{г}$) и общего объема пор ($0.29 \text{ см}^3/\text{г}$) (табл. 2). Данный образец характеризуется также высоким содержанием макропор и транспортных пор, вероятно, способствующих полислоистой адсорбции паров бензола. Анализ литературных данных показывает, что характер сорбции на поверхности активированных биоуглей может зависеть не только от особенностей их пористой структуры, но и от химического состояния поверхности [20].

Морфология биоуглей из коры лиственницы

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) выявлены морфологические особенности образцов исходных и активированных биоуглей, полученных из коры лиственницы. Повышение температуры карбонизации коры от 400 до 800 °С приводит к укорочению и разрыхлению углеродных волокон на поверхности биоугля (рис. 2).

Значительные изменения в микроструктуре биоуглей происходят в результате их термощелочной активации NaOH при 800 °С. СЭМ-изображения активированных NaOH образцов биоуглей из коры лиственницы, карбонизованных при температурах 400 °С (а), 600 °С (б) и 800 °С (в), приведены на рис. 3. Для образца КЛ-400/NaOH-20 (рис. 3а) характерна вспененная структура с порами преимущественно однородной сферической формы и размерами 25–50 нм. Микроструктура образца КЛ-600/NaOH-20 сформирована неоднородными губчатыми структурами с разупорядоченным типом пор: имеются наноразмерные поры (размером менее 50 нм)

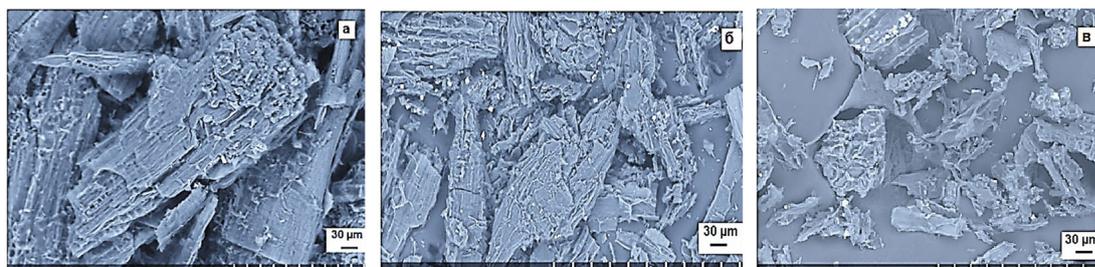


Рис. 2. СЭМ-изображения образцов биоуглей из коры лиственницы, карбонизованной при различных температурах: а – 400 °С; б – 600 °С; в – 800 °С. Увеличение в 150 раз

Fig. 2. SEM images of biochar samples from larch bark carbonized at different temperatures: a – 400 °C; b – 600 °C; c – 800 °C. Magnification 150 times

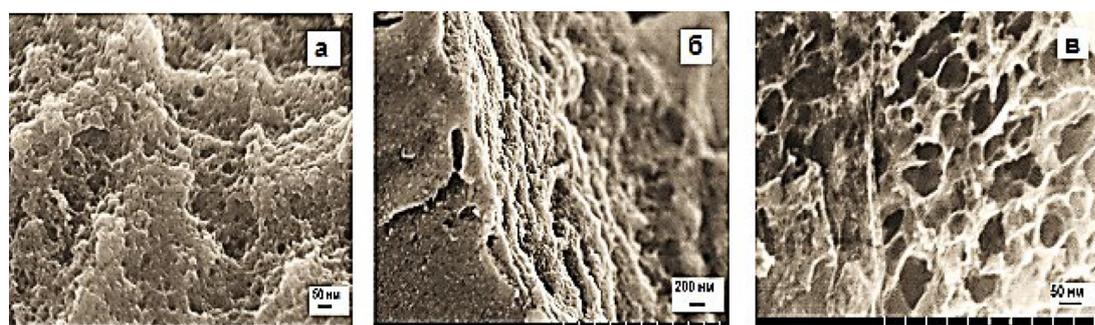


Рис. 3. СЭМ-изображения образцов биоуглей, активированных NaOH: а – КЛ-400/ NaOH-20; б – КЛ-600/ NaOH-20; в – КЛ-800/NaOH-20. Увеличение: а, в – $\times 100\,000$; б – $\times 20\,000$

Fig. 3. SEM images of samples of biochars activated with NaOH: a – KL-400/NaOH-20; b – KL-600/NaOH-20; c – KL-800/NaOH-20. Magnification: a, c – $\times 100,000$; b – $\times 20,000$

и отдельные извилистые каналы субмикронного размера (рис. 3б). Образец КЛ-800/NaOH-20 (рис. 3в) имеет пористую структуру с частично открытыми искаженного вида порами ячеистого типа с размерами от нескольких десятков до сотни нанометров.

Рентгенофлуоресцентным анализом на поверхности NaOH-активированных углеродных образцов, приготовленных с использованием биоугля КЛ-800, обнаружено помимо углерода как основного элемента структуры, присутствие кислорода и натрия, предположительно в виде Na_2CO_3 . Карты распределения элементов по поверхности образца биоугля из коры лиственницы КЛ-800/NaOH-20 представлены на рис. S 4 (дополнительные материалы). Предполагается, что в активированных NaOH углеродных материалах натрий может присутствовать в форме гидратированных ионов Na^+ , связанных с функциональными кислородсодержащими группами, такими как карбоксильные и фенольные [21].

Сорбция метиленового синего активированными биоуглями

Сорбционные свойства активированных NaOH биоуглей из коры лиственницы были изучены с использованием модельного маркера – метиленового синего (МС). Данные о сорбционной активности образцов приведены в табл. 4. Характер динамики сорбции МС на образцах различных биоуглей отличается. На образцах биоуглей, активированных при 400 °С, основное

Таблица 4. Сорбционная активность активированных NaOH биоуглей из коры лиственницы по отношению к МС

Table 4. Sorption activity of NaOH-activated biochars from larch bark in relation to MB

| Образец биоугля | Сорбция МС, ч (мг/г) | | | | |
|-----------------|----------------------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 5 | 24 |
| КЛ-400/NaOH-10 | 17.6 | 20.3 | 26.1 | 27.4 | 29.2 |
| КЛ-400/NaOH-20 | 23.1 | 27.2 | 30.2 | 30.5 | 30.6 |
| КЛ-600/NaOH-20 | 39.6 | 58.8 | 70.7 | 92.4 | 94.0 |
| КЛ-800/NaOH-10 | 21.8 | 31.3 | 40.7 | 46.8 | 60.8 |
| КЛ-800/NaOH-20 | 31.7 | 53.3 | 62.3 | 64.2 | 74.1 |

количество красителя адсорбируется в течение 1–2 часов (табл. 4). Сорбционная ёмкость последних немного возрастает в течение последующих 24 ч.

Образец КЛ-600/NaOH-20 обладает лучшей адсорбционной способностью (94 мг/г), вероятно, благодаря своей развитой мезо-/микропористой структуре и высокой удельной поверхности [22]. Данный образец имеет протяженную канальную структуру с набором пор разной формы: щелевидных и круглых, обеспечивающих условия для быстрого переноса крупных молекул красителя МС [16]. Более полная трактовка особенностей адсорбции молекул красителя на углеродных поверхностях требует дополнительного изучения.

Заключение

Продемонстрирована возможность использования модифицированной NaOH коры лиственницы для получения активных углей с развитой пористой структурой. Проведено сопоставление текстурных характеристик активных углей, полученных из коры лиственницы двумя различными методами: термообработкой коры, пропитанной растворами NaOH, и термообработкой биоуглей из коры лиственницы, пропитанных растворами NaOH.

Установлено, что использование термощелочной активации биоуглей приводит к формированию более развитой пористой структуры получаемых активных углей (удельная поверхность 490–568 м²/г) по сравнению с образцами углей, полученными термощелочной активацией исходной коры (удельная поверхность 260–380 м²/г). Биоуголь, полученный карбонизацией коры при 800 °С, имеет более упорядоченную структуру, которая трудно подвергается щелочной активации, и удельная поверхность полученного активного угля достигает только 410 м²/г.

По данным метода СЭМ в структуре активных углей присутствуют поры различного размера: от 25–50 нм до субмикронных. Особенности строения пористой структуры активированных биоуглей определяют их сорбционную активность. Лучшую адсорбционную способность по отношению к бензолу (350 мг/г) демонстрирует образец КЛ-400/NaOH-20 с высокой удельной поверхностью, а лучший показатель сорбции по метиленовому синему (94 мг/г) имеет образец КЛ-600/NaOH-20, имеющий не только высокую поверхность, но субмикронные поры.

Таким образом, интеграция термической и термощелочной обработки коры лиственницы позволяет целенаправленно регулировать текстурные и морфологические характери-

ки, а также адсорбционные свойства полученных активных биоуглей, что расширяет диапазон их возможных применений.

Дополнительные материалы



Список литературы / References

- [1] Pásztor Z., Mohácsiné I.R., Gorbacheva G., Börcsök Z. The utilization of tree bark // *Bioresources*. 2016. V. 11(3). P. 7859–7888. <http://dx.doi.org/10.15376/biores.11.3>.
- [2] Кузнецов Б.Н., Левданский В.А., Кузнецова С.А. Химические продукты из древесной коры // Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2012. С. 120–191 [Kuznetsov B.N., Levdanskiy V.A., Kuznetsova S.A. *Himicheskie produkty iz drevesnoj kory* // Krasnoyarsk: Sib. feder. un-t, 2012. S. 120–191.].
- [3] Danish M., Ahmad T. A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018. V. 87 P. 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.02.003>
- [4] Fetisova O. Y., Mikova N. M., Chudina A. I., Kazachenko A. S. Kinetic study of pyrolysis of coniferous bark wood and modified fir bark wood // *Fire*. 2023. V. 6. P. 59. <https://doi.org/10.3390/fire6020059>
- [5] Alcañiz-Monge J., Román-Martínez M.d.C., Lillo-Ródenas M.Á. (Juan Alcañiz-Monge, María del Carmen Román-Martínez, María Ángeles Lillo-Ródenas. Chemical Activation of Lignocellulosic Precursors and Residues: What Else to Consider? // *Molecules*. 2022. V. 27(5). P. 1630–1656. <https://doi.org/10.3390/molecules27051630>
- [6] Pereira H. The rationale behind cork properties: a review of structure and chemistry. *Bioresources*. 2015. V. 10(3). P. 1–23. <https://doi.org/10.15376/BIORES.10.3.PEREIRA>
- [7] Miranda I., Gominho J., Mirra I., Pereira H. Chemical characterization of barks from *Picea abies* and *Pinus sylvestris* after fractioning into different particle sizes. *Ind Crops Prod*. 2016. Vol. 36(1):395–400 d. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.10.035>
- [8] Kain G., Lienbacher B., Barbu M–C., Richte K., Petutschnigg A. Larch (*Larix decidua*) bark insulation board: interactions of particle orientation, physical–mechanical and thermal properties// *European Journal of Wood and Wood Products*. 2018. V. 76. P. 489–498. <https://doi.org/10.1007/s00107-017-1271-y>
- [9] Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В., Иванов И.П., Веприкова Е.В., Иванченко Н.М. Методы получения пористых материалов из лигнина и древесной коры (обзор) // *Журнал СФУ. Химия*. 2015. Т. 2 (8). С. 232–255 [Kuznetsov B.N., Chesnokov N. V., Ivanov I. P., Veprikova E. V., Ivanchenko N.M. Metody polucheniya poristykh materialov iz lignina i drevesnoj kory (obzor) // *J. Sib. Fed. Univ. Chem*. 2015. T. 2 (8). S. 232–255.]. <https://doi.org/0.17516/1998-2836-2015-8-2-232-255>

- [10] Mikova N.M., Ivanov I.P., Fetisova O. Yu., Kuznetsov B.N. Study of thermochemical transformations of bast of birch bark, structure and properties of the produced porous carbon materials // *Russ. J. Appl. Chem.* 2020. V. 93(9). P. 1152–1159. https://doi.org/10.1134/S_1070427220090062
- [11] Mikova N.M., Chesnokov N.V., Ivanov I.P., Zhizhaev A.M. Effect of methods for thermal and alkaline modification of birch wood on properties of porous carbon materials // *Russ. J. Appl. Chem.* 2013. V. 86(10). P. 1526–1536. https://doi.org/10.1134/S_1070427213100108
- [12] Lillo-Rodenas M.A., Marco-Lozar J.P., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. Activated carbons prepared by pyrolysis of mixtures of carbon precursor/alkaline hydroxide // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2007. V. 80. P. 166–174. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2007.01.014>
- [13] Linares-Solano A., Lozano-Castelló D., Lillo-Ródenas M.A., Cazorla-Amorós D. Carbon Activation by Alkaline Hydroxides Preparation and Reactions, Porosity and Performance // *Chem. Phys. Carbon.* 2008. V. 30. P. 1–62. <http://dx.doi.org/10.1201/9781420042993.ch1>
- [14] Doczekalska B., Bartkowiak M., Łopatka H., Zborowska M. Activated Carbon Prepared from Corn Biomass by Chemical Activation with Potassium Hydroxide // *BioResources.* 2022. V. 17(1). P. 1794–1804. <https://doi.org/10.15376/biores.17.1.1794-1804>
- [15] Marsh H., Rodríguez-Reinoso F. Activated carbon. Elsevier, San Diego. 2006. 554 P. http://dx.doi.org/10.1016/B_978-0-08-044463-5.X5013-4
- [16] Md. Azharul Islam, Ahmed M.J., Khanday W.A., Asif M., Hameed. B.H. Mesoporous activated carbon prepared from NaOH activation of rattan (*Lacosperma secundiflorum*) hydrochar for methylene blue removal // *Ecotoxicology and Environmental Safety.* 2017. V. 138. P. 279–285. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.01.010>
- [17] Krol M., Gryglewicz G., Machnikowski J. KOH activation of pitch-derived carbonaceous materials – Effect of carbonization degree // *Fuel Proc. Tech.* 2011. V. 92. P. 158–165. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.09.019>
- [18] Linares-Solano A., Lillo-Ródenas M.A., Marco-Lozar J.P., Kunowsky M., Romero-Anaya A.J. NaOH and KOH for preparing activated carbons used in energy and environmental applications // *Int. J. Energy, Envir. Econom.* 2012. V. 20(4). P. 59–91.
- [19] Gregg S.J., Sing K. S.W. Adsorption, surface area and porosity. 2nd Ed. Academic. Press, Inc. London, UK, 1982. 306 P. <https://doi.org/I:10.1149/1.2426447>
- [20] Фомкин А. А., Петухова Г. А. Особенности адсорбции газов, паров и жидкостей микропористыми адсорбентами // *Журнал физической химии.* 2020. Т. 94(3). С. 393–403. [Fomkin A. A., Petukhova G. A. Features of adsorption of gases, vapors and liquids by microporous adsorbents. *Journal of Phys Chem.* 2020. V. 94(3). P. 393–403]. https://doi.org/10.31857/S_0044453720030097
- [21] Freitas J.C.C., Schettino M. A., Cunha A. G., Emmerich F. G., Bloise A. C., de Azevedo E. R., Bonagamba T.J. NMR investigation on the occurrence of Na species in porous carbons prepared by NaOH activation // *Carbon.* 2007. V. 45. P. 1097–1104. https://ui.adsabs.harvard.edu/link_gateway/2007Carbo.45.1097F/doi:10.1016/j.carbon.2006.12.006
- [22] He X., Male K.B., Nesterenko P.N., Brabazon D., Paull B., Luong J.H. Adsorption and desorption of methylene blue on porous carbon monoliths and nanocrystalline cellulose. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2013. V. 5. P. 8796–8804. <https://doi.org/10.1021/am403222u>

EDN: PYWSKB

УДК 665.632:544.47:544.344:547.52

Study of the Impact of Post-Synthetic Treatment on the Physicochemical and Catalytic Properties of Zeolite in the Propane-to-Olefin Transformation Process

Anton A. Vosmerikov*, Ludmila N. Vosmerikova,
Yakov E. Barbashin and Alexander V. Vosmerikov
*Institute of Petroleum Chemistry SB RAS
Tomsk, Russian Federation*

Received 07.02.2024, received in revised form 04.07.2024, accepted 08.08.2024

Abstract. A study was carried out of the influence of acid and thermosteam treatments of ZSM-5 type zeolite on its structural, acid and catalytic properties in the process of converting propane into olefin hydrocarbons. Based on the data obtained, it was established that acid treatment of zeolite leads to an increase in its dehydrogenation activity and allows the temperature of the process to be reduced. It has been shown that preliminary thermosteam treatment of a zeolite catalyst affects its structural characteristics and the distribution of acid sites, leading to a decrease in the strength and concentration of strong acid sites, which helps to increase the selectivity of the formation of olefin hydrocarbons from propane.

Keywords: propane, ZSM-5 zeolite, conversion, selectivity, olefin hydrocarbons, acid treatment, thermosteam treatment.

Acknowledgements. The work was carried out within the framework of the state assignment FWRN-2021–0004 of the IPC SB RAS, funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

Citation: Vosmerikov A. A., Vosmerikova L. N., Barbashin Ya.E., Vosmerikov A. V. Study of the impact of post-synthetic treatment on the physicochemical and catalytic properties of zeolite in the propane-to-olefin transformation process. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2024, 17(3), 419–428. EDN: PYWSKB



© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: antonvosmerikov@gmail.com

Исследование влияния постсинтетических обработок цеолита на его физико-химические и каталитические свойства в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды

А. А. Восмериков, Л. Н. Восмерикова,
Я. Е. Барбашин, А. В. Восмериков
*Институт химии нефти СО РАН
Российская Федерация, Томск*

Аннотация. Проведено исследование влияния кислотной и термопаровой обработок цеолита типа ZSM-5 на его структурные, кислотные и каталитические свойства в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды. На основе полученных данных установлено, что кислотная обработка цеолита приводит к повышению его дегидрирующей активности и позволяет снизить температуру проведения процесса. Показано, что проведение предварительной термопаровой обработки цеолитного катализатора оказывает влияние на его структурные характеристики и распределение кислотных центров, приводя к уменьшению силы и концентрации сильных кислотных центров, что способствует увеличению селективности образования олефиновых углеводородов из пропана.

Ключевые слова: пропан, цеолит ZSM-5, конверсия, селективность, олефиновые углеводороды, кислотная обработка, термопаровая обработка.

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания FWRN-2021–0004 ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

Цитирование: Восмериков А. А., Восмерикова Л. Н., Барбашин Я. Е., Восмериков А. В. Исследование влияния постсинтетических обработок цеолита на его физико-химические и каталитические свойства в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2024, 17(3). С. 419–428. EDN: PYWSKB

Введение

Этилен и пропилен занимают ведущее место по потреблению в нефтехимическом синтезе и являются важнейшими мономерами промышленного органического синтеза. На основе этилена осуществляется промышленное производство этанола, этилбензола, окиси этилена, полиэтилена, дихлорэтана, ацетальдегида и многих других химических продуктов. Пропилен в больших количествах используется для получения изопропилбензола, полипропилена, изопропилового спирта, окиси пропилена, глицерина и т.д. Поэтому производство низших олефинов осуществляется в крупных масштабах и непрерывно растет. Основным процессом получения низших олефинов (более 95 % от общего объема производства) является пиролиз различного углеводородного сырья – нефтяных фракций (легкого бензина, нефти, газойля) и попутного газа (ШФЛУ). Каталитическое дегидрирование легких алканов является потенциально важным способом селективного получения алкенов высокой чистоты [1–5]. Для дегидрирования парафиновых углеводородов применяются катализаторы различной природы и состава [6–12].

Цеолитные катализаторы, благодаря трехмерной структуре с микропорами и большой удельной поверхности, являются перспективными катализаторами для процесса дегидрирования низших алканов [13–16]. Изменить активность и селективность цеолитных катализаторов в отношении образования олефиновых углеводородов можно путем проведения различных предварительных обработок. Метод постсинтетической кислотной обработки позволяет снижать содержание алюминия в цеолите, тем самым уменьшая количество кислотных центров, отвечающих за побочные реакции в ходе дегидрирования, и повышать его алюмосиликатный модуль. Кроме того, в структуре цеолита создаются дефектные позиции, которые при дальнейшем нанесении промотора служат «якорем», препятствующим перемещению активного компонента внутри пор цеолита и предотвращающим его агломерацию, что приводит к повышению активности катализатора.

Деалюминировать структуру цеолита можно при помощи водяного пара, при такой обработке в первую очередь разрушаются наиболее сильные кислотные центры [17]. Данная обработка является более мягкой по сравнению с обработкой кислотами. При воздействии водяного пара происходит гидролиз тетраэдрического алюминия и его выход из кристаллической решетки цеолита [18, 19]. Чем выше температура обработки цеолита водяным паром, тем сильнее происходит деалюминирование его структуры [20, 21]. Подвергая термопаровой обработке цеолитные катализаторы, можно влиять на их каталитическую активность и стабильность в ряде реакций. Цель настоящей работы – исследование влияния постсинтетических обработок на структурные и кислотные характеристики цеолита типа ZSM-5, а также на его активность и селективность в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды C_2-C_4 .

Экспериментальная часть

Получение катализаторов

Для проведения исследований использовали водородную форму высококремнеземного цеолита (ВКЦ) семейства пентасил с мольным отношением $SiO_2/Al_2O_3 = 100$, полученного в лабораторных условиях методом гидротермальной кристаллизации.

Кислотную обработку (КО) цеолита проводили путем воздействия на исходный цеолит 1 н водными растворами борной, азотной и лимонной кислот при постоянном перемешивании при 90 °С в течение 2 ч. Полученные продукты промывали дистиллированной водой до нейтрального рН, затем сушили при 100 °С 12 ч и прокаливали в муфельной печи при 550 °С в атмосфере воздуха в течение 6 ч. Концентрация растворов кислот, продолжительность и температура обработки были установлены экспериментально путем проведения серии опытов.

Термопаровую обработку (ТПО) цеолита проводили водяным паром (объемная скорость подачи воды – 2 ч⁻¹) при 500, 550 и 600 °С в течение 2 ч при каждой температуре.

Физико-химические методы исследования катализаторов

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществлялся на дифрактометре DISCOVER D 8 (Bruker) с использованием монохромного $CuK\alpha$ -излучения и Lynx-Eye-детектора в диапазоне углов $2\theta = 5-80^\circ$ с шагом 0,02 градуса для идентификации фаз и определения относительной кристалличности.

Изучение пористой структуры и определение удельной поверхности катализаторов проводилось по данным низкотемпературной адсорбции азота на автоматическом газоадсорбционном анализаторе Sorbtometer M (ЗАО «КАТАКОН», Россия). По методу БЭТ из адсорбционных

данных проводился расчет удельной поверхности. Объем и размер пор образцов вычисляли с помощью модели ВЈН (Barett–Joyner–Halenda) из данных изотерм адсорбции и десорбции.

Кислотные свойства образцов определяли методом температурно-программируемой десорбции (ТПД) аммиака. Концентрацию кислотных центров в исследуемых образцах определяли по количеству аммиака, десорбирующегося в момент фиксации десорбционных пиков, и выражали в микромолях на 1 г катализатора.

Каталитические испытания катализаторов

Превращение пропана изучали на стендовой установке проточного типа при температурах реакции 500, 550, 600 и 650 °С, объемной скорости подачи исходного сырья 500 ч⁻¹ и атмосферном давлении. Активность катализатора в течение всего времени его испытания не изменялась. Объем загружаемого в реактор катализатора составлял 3 см³, а размер его частиц 0,5–1,0 мм. Продукты реакции анализировали газохроматографическим методом с использованием хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2», оборудованного капиллярными колонками BP-1 PONA (100 м x 0,25 мм x 0,5 мкм) и GS-Gas-Pro (60 м x 0,32 мм), а также набивной Carbosieve S-II (4 м x 2 мм) колонкой. Для оценки каталитической активности образцов определяли степень превращения пропана, а также рассчитывали выход и селективность образования газообразных и жидких продуктов реакции.

Результаты и их обсуждение

Кислотная обработка

Рентгеновские спектры исходного образца и образцов, подвергнутых кислотной обработке, соответствуют структуре цеолита типа ZSM-5 (рис. 1), о чем свидетельствует присутствие рефлексов при $2\theta = 7,8; 8,7; 23,0; 24,0$ и $24,4^\circ$ (JCDPS=42–23), пиков при $29,3$ и $29,6^\circ$ и дублета при $45,0–45,5^\circ$. По данным РФА степень кристалличности исходного цеолита составляет 98 % отн. Сравнение рентгенограмм исходного цеолита и образцов, подвергнутых кислотной обработке, показывает, что относительная кристалличность цеолита практически не изменяется и составляет 98–96 % отн. в зависимости от используемой для обработки кислоты. Таким образом, обработка высококремнеземного цеолита растворами кислот не разрушает его кристаллическую структуру.

Каталитические свойства цеолитов связывают с наличием на их поверхности кислотных центров различной природы. Кислотные свойства цеолитных катализаторов проявляются в их способности ионизировать молекулы реагента посредством передачи им протона и отрыва гидрид-иона или переноса электронов, что приводит к образованию адсорбированных ионов карбония или ион-радикалов. Важными характеристиками, влияющими на каталитическую активность цеолитов, являются количество и сила кислотных центров.

Данные по силе и концентрации кислотных центров исследуемых цеолитных катализаторов представлены в табл. 1.

Видно, что кислотная обработка цеолита сопровождается уменьшением концентрации слабых и сильных кислотных центров, так как происходит удаление атомов алюминия из кристаллической решетки цеолита с одновременным разрушением кислотных центров. Наиболее сильные изменения кислотных свойств цеолита наблюдаются при его обработке азотной и борной кислотами. Так, например, для образца НВКЦ-100 (H₃BO₃) концентрация сильных

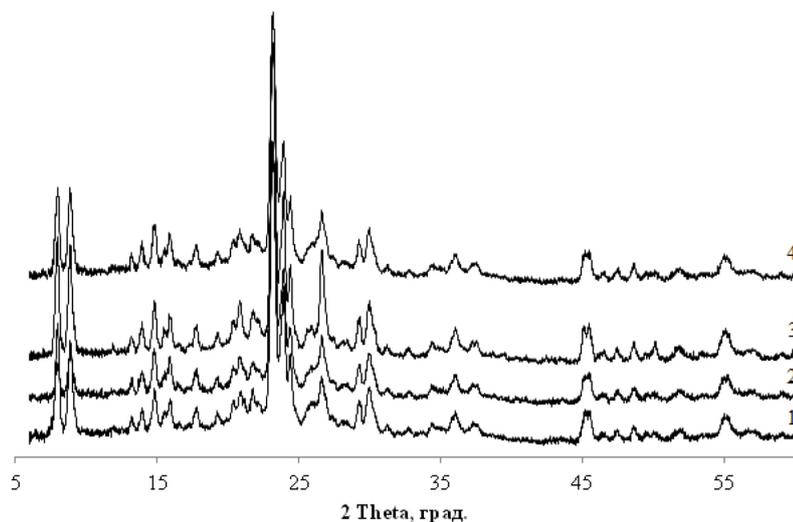


Рис. 1. Дифрактограммы цеолитных катализаторов: 1 – исходный цеолит; 2 – цеолит, обработанный лимонной кислотой; 3 – цеолит, обработанный азотной кислотой; 4 – цеолит, обработанный борной кислотой

Fig. 1. Diffraction patterns of zeolite catalysts: 1 – original zeolite; 2 – zeolite treated with citric acid; 3 – zeolite treated with nitric acid; 4 – zeolite treated with boric acid

Таблица 1. Кислотные характеристики цеолитных катализаторов

Table 1. Acid characteristics of zeolite catalysts

| Катализатор | $T_{\text{макс.}}, ^\circ\text{C}$ | | Концентрация, мкмоль/г | | |
|---|------------------------------------|----------|------------------------|----------|------------|
| | T_I | T_{II} | C_I | C_{II} | C_Σ |
| НВКЦ-100 | 170 | 405 | 292 | 220 | 512 |
| НВКЦ-100 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) | 170 | 405 | 290 | 191 | 481 |
| НВКЦ-100 (HNO_3) | 205 | 420 | 282 | 186 | 468 |
| НВКЦ-100 (H_3BO_3) | 190 | 410 | 271 | 135 | 406 |

Примечание. T_I , T_{II} – температуры максимумов низко- и высокотемпературных пиков на термодесорбционных кривых; C_I , C_{II} и C_Σ – концентрации слабых и сильных кислотных центров и их сумма соответственно.

кислотных центров составляет 135 мкмоль/г, что на 85 мкмоль/г меньше, чем для исходного цеолита. Кроме того, для данного образца наблюдается увеличение силы кислотных центров обоих типов, на что указывает смещение максимумов в область более высоких температур.

Наименьшие изменения концентрации сильных кислотных центров наблюдаются для цеолита после его обработки лимонной кислотой, для которого их содержание уменьшилось всего на 29 мкмоль/г. Полученные закономерности в изменении кислотных свойств цеолита обусловлены как природой используемых для его обработки кислот, так и способом взаимодействия с поверхностью цеолита. Например, борная кислота может образовывать боратные комплексы с кислотными центрами цеолита, что приводит к снижению их концентрации. Азотная кислота является сильной одноосновной кислотой и при ее использовании происходит удаление внекаркасного алюминия цеолита в большей степени по сравнению с обработкой раствором лимонной кислоты. Кроме того, силикатный модуль исходного цеолита составляет 100, т.е. содержание алюминия в нем относительно невысокое, поэтому обработка раствором лимонной

кислоты может иметь ограниченный эффект, что также объясняет не столь существенные изменения в кислотных характеристиках цеолитного катализатора.

В табл. 2 приведены характеристики пористой структуры изученных образцов. Исходный цеолит характеризуется удельной поверхностью по БЭТ 416 м²/г (из них 202 м²/г составляет удельная поверхность мезопор и 214 м²/г удельная поверхность микропор). Предварительная кислотная обработка цеолита во всех случаях привела к снижению величины его удельной поверхности, при этом наибольшее уменьшение удельной поверхности наблюдается для образца, обработанного раствором борной кислоты (284 м²/г), в основном за счет уменьшения удельной поверхности микропор. Проведение кислотной обработки цеолита также приводит к уменьшению объема микропор за счет их частичного разрушения, при этом объем мезопор практически не изменяется.

В табл. 3 приведены данные по влиянию температуры процесса на степень превращения пропана, выход и селективность образования продуктов реакции на исходном цеолите и образцах, подвергнутых кислотной обработке.

Исходный цеолит проявляет низкую активность в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды – выход олефиновых углеводородов при 600 °С составляет всего 14,9 % при конверсии пропана 86 %. Основными жидкими продуктами являются бензол, толуол, этилбензол и изомеры ксилола, а также более высокомолекулярные ароматические соединения, включая нафталин, метил- и диметилнафталины. Селективность образования ароматических углеводородов на исходном катализаторе при 600 °С составляет 33,0 %. На подвергнутых кислотной обработке образцах из-за снижения их кислотности образуется большее количество олефиновых углеводородов. Например, на цеолите, обработанном раствором лимонной кислоты, выход олефиновых углеводородов при 600 °С составляет 18,8 %, а селективность образования ароматических углеводородов снижается более чем в 3 раза. Повышение температуры процесса до 650 °С приводит к снижению выхода олефиновых углеводородов, что может быть объяснено интенсификацией протекания побочных реакций при высоких температурах, включая крекинг, полимеризацию и конденсацию. Аналогичная картина наблюдается при обработке цеолита растворами борной и азотной кислот.

Таким образом, проведенные исследования показали, что кислотная обработка цеолита способствует увеличению содержания олефинов в образующихся продуктах превращения пропана на обработанных образцах в следующем ряду: НВКЦ-100 (HNO₃) < НВКЦ-100 (H₃BO₃) < НВКЦ-100 (C₆H₈O₇).

Таблица 2. Структурные характеристики цеолитных катализаторов

Table 2. Structural characteristics of zeolite catalysts

| Катализатор | S _{БЭТ} , (м ² /г) | S _{мезо} , (м ² /г) | S _{микро} , (м ² /г) | V _{общ} , (см ³ /г) | V _{мезо} , (см ³ /г) | V _{микро} , (см ³ /г) |
|--|---|--|---|--|---|--|
| НВКЦ-100 | 416 | 202 | 214 | 0,19 | 0,07 | 0,12 |
| НВКЦ-100 (C ₆ H ₈ O ₇) | 323 | 135 | 188 | 0,15 | 0,06 | 0,09 |
| НВКЦ-100 (HNO ₃) | 300 | 137 | 163 | 0,14 | 0,06 | 0,08 |
| НВКЦ-100 (H ₃ BO ₃) | 284 | 152 | 132 | 0,14 | 0,07 | 0,07 |

Примечания: S_{БЭТ} – удельная поверхность цеолита, измеренная по методу БЭТ; S_{мезо}, S_{микро} – удельная поверхность мезо- и микропор; V_{общ} – общий удельный объем пор; V_{мезо}, V_{микро} – удельный объем мезо- и микропор.

Таблица 3. Влияние температуры на основные показатели процесса превращения пропана в олефиновые углеводороды на цеолитных катализаторах

Table 3. The influence of temperature on the main parameters of the process of converting propane into olefin hydrocarbons on zeolite catalysts

| Катализатор | Т, °С | Х, % | У, % | Селективность,% мас. | | | | | | |
|--|----------|---------|---------|----------------------|--|--------|----------|--------------------------|--|-------|
| | | | | H ₂ | Алканы C ₁ -C ₂ | этилен | пропилен | Алкены C ₄ | Алканы C ₄ -C ₅ | Арены |
| НВКЦ-100 | 500 | 26 | 6,3 | 1,0 | 51,8 | 8,7 | 10,7 | 4,5 | 19,9 | 3,4 |
| | 550 | 51 | 13,6 | 1,8 | 61,5 | 12,0 | 10,8 | 3,7 | 5,2 | 5,1 |
| | 600 | 86 | 14,9 | 2,0 | 47,1 | 10,4 | 5,7 | 1,4 | 0,5 | 33,0 |
| | 650 | 95 | 12,8 | 3,0 | 48,6 | 9,9 | 3,1 | 0,4 | 0,1 | 34,9 |
| НВКЦ-100 (C ₆ H ₈ O ₇) | 500 | 27 | 6,1 | 1,1 | 54,3 | 8,1 | 9,9 | 4,1 | 19,8 | 2,7 |
| | 550 | 52 | 13,2 | 1,9 | 62,2 | 11,3 | 10,3 | 3,5 | 5,1 | 5,6 |
| | 600 | 82 | 18,8 | 2,7 | 64,1 | 13,5 | 7,6 | 1,8 | 0,7 | 9,7 |
| | 650 | 95 | 14,2 | 3,3 | 53,5 | 11,1 | 3,5 | 0,5 | 0,1 | 28,3 |
| НВКЦ-100 (HNO ₃) | 500 | 31 | 6,2 | 1,3 | 58,3 | 7,5 | 8,9 | 3,6 | 17,4 | 3,0 |
| | 550 | 58 | 12,8 | 2,1 | 68,1 | 10,5 | 9,1 | 2,9 | 4,2 | 3,0 |
| | 600 | 86 | 17,5 | 3,1 | 70,6 | 12,4 | 6,4 | 1,4 | 0,5 | 5,5 |
| | 650 | 97 | 11,7 | 3,5 | 55,4 | 9,1 | 2,5 | 0,3 | 0,1 | 29,2 |
| НВКЦ-100 (H ₃ BO ₃) | 500 | 28 | 5,7 | 1,4 | 56,2 | 7,8 | 9,2 | 3,6 | 18,5 | 3,3 |
| | 550 | 54 | 12,7 | 2,0 | 63,6 | 10,9 | 9,4 | 3,1 | 4,3 | 6,7 |
| | 600 | 83 | 18,1 | 2,9 | 65,9 | 13,2 | 7,7 | 1,6 | 0,6 | 8,8 |
| | 650 | 95 | 12,7 | 3,0 | 47,1 | 9,8 | 3,1 | 0,4 | 0,1 | 36,5 |

Примечания: Т – температура реакции, Х – конверсия, У – выход олефинов.

Термопаровая обработка

На рис. 2 представлены данные по влиянию температуры ТПО на активность и селективность действия катализатора в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды. Как видно из представленных данных, проведение ТПО цеолита при температуре 500 °С не приводит к существенным изменениям селективности катализатора в отношении образования продуктов дегидрирования, а также степени превращения пропана. Термопаровая обработка цеолита при более высоких температурах приводит к существенному изменению его активности и селективности по целевому продукту. Так, например, для образца после ТПО при 600 °С наблюдается снижение конверсии пропана до 82 %, а селективность образования олефиновых углеводородов увеличивается до 34 %, что почти в 2 раза больше, чем для исходного цеолита. Образование ароматических углеводородов практически не происходит.

Термопаровая обработка цеолита снижает его удельную поверхность, объём микропор и одновременно приводит к увеличению объёма мезопор, что видно из данных, приведенных в табл. 4. По-видимому, это связано с частичным выходом («вымыванием») атомов Al из кристаллической решетки цеолита и образованием мезопор. На частичное разрушение кислотных центров цеолита после ТПО также указывает снижение его кислотности. Исходный образец характеризуется максимальным количеством слабых и сильных кислотных центров. Темпера-

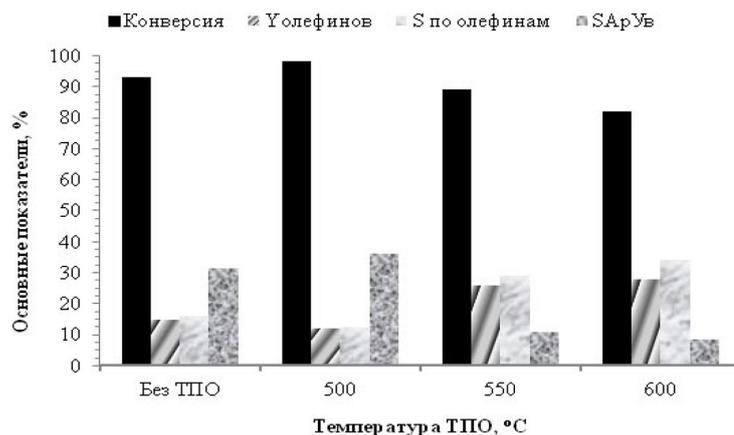


Рис. 2. Влияние температуры термопаровой обработки цеолита на основные показатели процесса превращения пропана в олефиновые углеводороды ($T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Fig. 2. The influence of the temperature of thermopar treatment of zeolite on the main indicators of the process of converting propane into olefin hydrocarbons ($T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$)

туры максимумов обеих форм десорбции аммиака для исходного цеолита имеют значительно более высокие значения по сравнению с обработанными образцами. Термопаровая обработка приводит к снижению силы и концентрации кислотных центров: смещение максимумов обеих форм десорбции аммиака в низкотемпературную область на 15–40 градусов, уменьшение концентрации слабо- и сильнокислотных центров более чем на 150 мкмоль/г. Общее количество кислотных центров снизилось с 512 мкмоль/г (исходный образец) до 244 мкмоль/г (образец после ТПО при 600 °C) (табл. 4). Такое значительное снижение концентрации кислотных центров цеолита объясняется не только удалением атомов алюминия из кристаллической решетки цеолита, как в случае с его кислотной обработкой, но и тем, что в процессе ТПО образуются оксидные кластеры алюминия, которые блокируют остающиеся кислотные центры катализатора.

Таким образом, наиболее оптимальной температурой проведения ТПО цеолита является 600 °C. Это связано с тем, что в результате термопаровой обработки цеолита при 600 °C в течение 2 ч происходит значительное снижение концентрации кислотных центров, в большей степени

Таблица 4. Кислотные и структурные характеристики исходного цеолита и образцов после ТПО при разных температурах

Table 4. Acid and structural characteristics of the initial zeolite and samples after TPT at different temperatures

| Температура ТПО, °C | $T_{\text{макс.}}$, °C | | Концентрация, мкмоль/г | | | $S_{\text{БЭТ}}$, (м ² /г) | $V_{\text{мезо}}$, (см ³ /г) | $V_{\text{микро}}$, (см ³ /г) |
|---------------------|-------------------------|-----------------|------------------------|-----------------|--------------|--|--|---|
| | T_{I} | T_{II} | C_{I} | C_{II} | C_{Σ} | | | |
| Исходный цеолит | 170 | 405 | 292 | 220 | 512 | 416 | 0,07 | 0,12 |
| 500 | 155 | 380 | 197 | 160 | 357 | 360 | 0,07 | 0,09 |
| 550 | 150 | 375 | 170 | 119 | 289 | 341 | 0,09 | 0,07 |
| 600 | 130 | 370 | 165 | 79 | 244 | 269 | 0,09 | 0,06 |

Примечание. T_{I} , T_{II} – температуры максимумов низко- и высокотемпературных пиков на термодесорбционных кривых; C_{I} , C_{II} и C_{Σ} – концентрации слабых и сильных кислотных центров и их сумма соответственно; $S_{\text{БЭТ}}$ – удельная поверхность цеолита, измеренная по методу БЭТ; $V_{\text{мезо}}$, $V_{\text{микро}}$ – удельный объем мезо- и микропор.

сильнокислотных, относящихся к бренstedовским кислотным центрам. Напротив, слабокислотные центры, соответствующие льюисовским кислотным центрам, являются более устойчивыми к воздействию ТПО. Образование новых льюисовских кислотных центров и существенное уменьшение силы и концентрации бренstedовских кислотных центров приводит к снижению скоростей протекания реакций ароматизации и коксообразования, так как с их участием происходит образование ароматических углеводородов и кокса. Таким образом, условия ТПО цеолита существенно влияют на распределение кислотных центров, в результате чего происходит уменьшение преимущественно силы и концентрации сильных кислотных центров, что приводит к увеличению селективности образования олефиновых углеводородов и существенному уменьшению селективности образования ароматических углеводородов в процессе превращения пропана.

Заключение

Анализ полученных экспериментальных данных позволяет заключить, что проведение предварительной кислотной обработки цеолита не вызывает разрушение его кристаллической структуры, снижает удельную поверхность, удельный объем микропор и концентрацию слабых и сильных кислотных центров цеолита. Соответствующие изменения структурных и кислотных характеристик цеолитного катализатора приводят к повышению его активности в отношении образования олефиновых углеводородов из пропана.

Проведение предварительной термopаровой обработки цеолита приводит к увеличению объема его мезопор за счет снижения объема микропор, уменьшению силы и концентрации сильных кислотных центров и позволяет повысить селективность образования олефиновых углеводородов из пропана.

Список литературы / References

- [1] Otroshchenko T.P., Kondratenko V.A., Rodemerck U., Linke D., Kondratenko E.V. Non-oxidative dehydrogenation of propane, n-butane, and isobutane over bulk ZrO₂-based catalysts: effect of dopant on the active site and pathways of product formation. *Catal. Sci. Technol.* 2017. 7(19). 4499–4510.
- [2] Bender M. An overview of industrial processes for the production of olefins–C 4 hydrocarbons. *ChemBioEng Reviews.* 2014. 1(4). 136–147.
- [3] Fridman V.Z. Pathways of light compounds formation during propane and isobutane dehydrogenation on Al-Cr catalysts. *Applied Catalysis A: General.* 2010. 382(2). 139–147.
- [4] Otroshchenko T.P., Rodemerck U., Linke D., Kondratenko E.V. Synergy effect between Zr and Cr active sites in binary CrZrO_x or supported CrO_x/LaZrO_x: Consequences for catalyst activity, selectivity and durability in non-oxidative propane dehydrogenation. *Journal of Catalysis.* 2017. 356. 197–205.
- [5] Lee H., Kim W.-I., Jung K.-D., Koh H.L. Effect of Cu promoter and alumina phases on Pt/Al₂O₃ for propane dehydrogenation. *Korean Journal of Chemical Engineering.* 2017. 34(5). 1337–1345.
- [6] Степанова Л.Н., Бельская О.Б., Лихолобов В.А. Синтез и исследование катализаторов Pt/MgAlSnO. *Химия в интересах устойчивого развития.* 2014. 1. 61–68. [Stepanova L.N., Bel'skaya O.B., Likholobov V.A. Synthesis and Research of Pt/MgAlSnO Catalysts. *Chemistry for Sustainable Development.* 2014. 1. 61–68. (in Rus.)].
- [7] Диденко Л.П., Колесникова А.М., Воронежский М.С., Савченко В.И., Домашнев И.А., Семенцова Л.А. Алюмохромовый катализатор дегидрирования пропана, приго-

товленный модифицированным методом соосаждения. *Катализ в промышленности*. 2011. 2. 7–14. [Didenko L.P., Kolesnikova A.M., Voronetskii M.S., Savchenko V.I., Domashnev I.A., Sementsova L.A. The Chromia-Alumina Catalyst for the Dehydrogenation of Propane Prepared by a Modified Coprecipitation Method. *Catalysis in Industry*, 2011, No. 2, P. 7–14. (in Rus.)].

[8] Zhao H., Song H., Xu L., Chou L. Isobutane Dehydrogenation over the Mesoporous Cr₂O₃/Al₂O₃ Catalysts Synthesized from a Metal-Organic Framework MIL-101. *Applied Catalysis A: General*. 2013. 456. 188–196.

[9] Weckhuysen B.M., Schoonheydt R. A. Alkane Dehydrogenation over Supported Chromium Oxide Catalysts. *Catalysis Today*. 1999. 2. 223–232.

[10] Bhasin M.M. Dehydrogenation and Oxydehydrogenation of Paraffins to Olefins. *Appl. Catalysis A: General*. 2001. 221. 397–419.

[11] Sattler J.J.H.B., Ruiz-Martinez J., Santillan-Jimenez E., Weckhuysen B.M. Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides. *Chem. Rev.* 2014. 114. 10613–10653.

[12] Dai Y., Gao X., Wang Q., Wan X., Zhou C., Yang Y. Recent progress in heterogeneous metal and metal oxide catalysts for direct dehydrogenation of ethane and propane. *Chem. Soc. Rev.* 2021. 50. 5590–5630.

[13] Rahimi N., Karimzadeh R. Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review. *Applied Catalysis A: General*. 2011. 396(1–2). 1–17.

[14] Gao X.H., Tang Z. C., Lu G.X. Cao G.Z., Li D., Tan Z.G. Butane catalytic cracking to ethylene and propylene on mesoporous ZSM-5 by desilication. *Solid State Sciences*. 2010. 12(7). 1278–1282.

[15] Vafi L., Karimzadeh R. Effect of phosphorus on methane production in LPG catalytic cracking over modified-structure ZSM-5. *J. Nat. Gas. Sci. Eng.* 2015. 27. 751–756.

[16] Zhang Y., Zhou Y., Qiu A., Wang Y., Xu Yi, Wu P. Propane dehydrogenation on PtSn-ZSM-5 catalyst. Effect of tin as a promoter. *Catal. Commun.* 2006. 7. 860–866.

[17] Ong L.H., Dömök M., Olindo R. [at. al] Dealumination of HZSM-5 via steam-treatment. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2012. 164. 9–20.

[18] Топчиева К.В., Тхоанг хо Ши. *Активность и физико-химические свойства высококремнистых цеолитов и цеолитсодержащих катализаторов*. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1976. 167 с. [Topchieva K. V., Thoang ho Shi. *Activity and physico-chemical properties of highly siliceous zeolites and zeolite-containing catalysts*. Moscow, 1976. 167 p.]

[19] Lutz W., Toufara H., Heidemann D. Siliceous extra-framework species in dealuminated y zeolites generated by steaming. *Microporous and mesoporous Materials*. 2007. 104(1–3). 171–178.

[20] Salman N., Rüscher C., Buhl J., Lutz W., Toufar H., Stöcker M. Effect of temperature and time in the hydrothermal treatment of HY zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2006. 90(1–3). 339–346.

[21] Zhang S., Gong Y., Zhang L., Liu Y., Dou T., Xu J., Deng F. Hydrothermal treatment on ZSM-5 extrudates catalyst for methanol to propylene reaction: finely tuning the acidic property. *Fuel Processing Technology*. 2015. 129. 130–138.

EDN: OETGXP

УДК 541.138: 547.484.451

Optimization of the Process of Electrochemical Conversion of Levulinic Acid to Valeric Acid on a Lead Electrode in Acetonitrile

Dmitriy V. Zimonin^{*a, b, d},
Nikolay D. Kuzin^b, Anna I. Lykova^b,
Diana A. Masharova^c, Galina V. Burmakina^a

^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
Federal Research Center “Krasnoyarsk Science Center SB RAS”*

^b*Siberian Federal University*

^c*Reshetnev Siberian State University of Science and Technology*

^d*Krasnoyarsk State Agrarian University
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 10.07.2024, received in revised form 04.08.2024, accepted 05.08.2024

Abstract. Electrocatalytic hydrogenation of levulinic acid (LA) was a promising strategy for the synthesis of valuable chemicals and high-energy liquid fuels under ambient conditions. The influence of the conditions for the electrochemical conversion of LA into valeric acid (VA) on a lead electrode were studied. Using the method of mathematical optimization using PFE type 3*2*2 and the Statgraphics Centurion XVI software package, optimal conditions were established that ensure a VC yield of 50 % with a levulinic acid conversion of 70 %: electrolysis duration – 3 hours, C(HBF₄) = 4 mM at an electrolysis potential of 1.09 V. The products of electrochemical conversion of LA were confirmed by HPLC on a Shimadzu LC/MS-2020 quadrupole chromatograph.

Keywords: electrochemistry, optimization, levulinic acid, reduction, lead electrode, acetonitrile, valeric acid.

Acknowledgment. This work was conducted within the framework of the budget project FWES-2021–0012 for Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS.

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: zimonind89@mail.ru

Citation: Zimonin D. V., Kuzin N. D., Lykova A. I., Masharova D. A., Burmakina G. V. Optimization of the process of electrochemical conversion of levulinic acid to valeric acid on a lead electrode in acetonitrile. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2024, 17(3), 429–437. EDN: OETGXP



Оптимизация процесса электрохимической конверсии левулиновой кислоты в валериановую кислоту на свинцовом электроде

Д. В. Зимонин^{а, б, г}, Н. Д. Кузин^б,
А. И. Лыкова^б, Д. А. Машарова^в, Г. В. Бурмакина^а

^аИнститут химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»

^бСибирский федеральный университет

^вСибГУ им. М. Ф. Решетнева

^гКрасноярский государственный аграрный университет
Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Электрокаталитическое гидрирование левулиновой кислоты (ЛК), полученной из биомассы, является многообещающей стратегией синтеза ценных химических веществ и высокоэнергетических жидких топлив в условиях окружающей среды. В работе изучено влияние условий проведения электрохимической конверсии ЛК в валериановую кислоту (ВК) на свинцовом электроде. Методом математической оптимизации с использованием ПФЭ типа 3*2*2 и пакета программ Statgraphics Centurion XVI установлены оптимальные условия, обеспечивающие выход ВК 50 % с конверсией левулиновой кислоты 70 %: продолжительность электролиза – 3 ч, концентрация HBF_4 – 4 ммоль/л при потенциале электролиза 1.09 В. Продукты электрохимической конверсии ЛК подтверждены методом ВЭЖХ на квадрупольном хроматографе Shimadzu LC/MS-2020.

Ключевые слова: электрохимия, оптимизация, левулиновая кислота, восстановление, свинцовый электрод, ацетонитрил, валериановая кислота.

Благодарность. Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект FWES-2021–0012).

Цитирование: Зимонин Д. В., Кузин Н. Д., Лыкова А. И., Машарова Д. А., Бурмакина Г. В. Оптимизация процесса электрохимической конверсии левулиновой кислоты в валериановую кислоту на свинцовом электроде. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2024, 17(3). С. 429–437. EDN: OETGXP

Введение

В последнее время в связи с истощением запасов ископаемого топлива и обострением загрязнения окружающей среды все большее внимание уделяется возобновляемому сырью [1]. Особый интерес представляет лигноцеллюлозная биомасса, полученная из растительного сырья, благодаря наличию большого количества его в природе и относительно низкой стоимости. Одним из основных продуктов кислотного каталитического гидролиза лигноцеллюлозной биомассы является леволиновая кислота (ЛК). Дальнейшие превращения ЛК позволяют получать ценные химические вещества и высокоэнергетические жидкие топлива [2–5], в том числе и валериановую кислоту (ВК) [6]. Производные валериановой кислоты используются для приготовления ароматизаторов, хладагентов, синтеза валератов, *n*-октана, валерианового ангидрида и других продуктов переработки (ВК) [7].

Традиционные методы конверсии леволиновой кислоты основаны на каталитических процессах гидрирования, которые включают поступление водорода извне при высоких давлениях и температурах в реакторе периодического действия с использованием газообразного H_2 или органических растворителей в качестве источника водорода [8–15]. Альтернативным и перспективным методом конверсии ЛК является метод электрокаталитического гидрирования (ЭКГ), который позволяет проводить процессы в мягких условиях: низких рабочих температуре и давлении [6, 7, 16–18]. При этом селективность по целевым продуктам можно контролировать, регулируя потенциал/ток ячейки, плотность тока, температуру, pH электролита и т.д. [19].

Электрохимическое восстановление ЛК подробно изучено в водных растворах на различных электродных материалах [6, 16–23]. Показано, что наиболее эффективным из всех изученных в литературе электродов для электросинтеза валериановой кислоты является свинцовый электрод. Хорошая конверсия ЛК (93 %) и селективность по ВК (94 %) с эффективностью Фарадея 46 % могут быть достигнуты на Pb электроде в 0.5 М H_2SO_4 электролите, содержащем 0.2 М ЛК, при приложенном напряжении -1.8 В (относительно Ag/AgCl) в течение 4 часов [6]. Однако из-за конкуренции расщепления воды с образованием молекулярного водорода ЭКГ леволиновой кислоты в водном растворе часто приводит к низкой фарадеевской эффективности. При использовании органических растворителей электричество практически полностью расходуется на восстановление целевого продукта. Кроме того, более широкая рабочая область потенциалов в неводных средах позволяет определять электрохимические характеристики соединений [24, 25], необходимые для исследования механизмов электрохимической конверсии ЛК. С практической точки зрения использование органических растворителей позволяет получать биотопливо непосредственно в неводной среде [3, 16, 22, 23, 25, 26].

Ранее в работе [27] нами был изучен механизм восстановления ЛК в различных органических и водно-органических средах. Показано, что в водных растворах изучение механизма и определение оптимального значения потенциала электролиза затруднено, в отличие от органических сред. Кроме того, исследование механизма превращения ЛК на различных электродах в органической среде позволило объяснить: почему свинцовый электрод является наиболее эффективным электродом для конверсии ЛК в валериановую кислоту.

Целью настоящей работы являлась оптимизация процесса электрохимической конверсии леволиновой кислоты в валериановую кислоту на свинцовом электроде в органической среде.

Экспериментальная часть

Электрохимическое превращение леволиновой кислоты (Sigma Aldrich) в ацетонитриле проведено на потенциостате IPC PRO-M, используя трехэлектродную ячейку, включающую рабочий – свинцовый (Pb) ($S = 50 \text{ мм}^2$) электрод, вспомогательный – платиновую спираль, под аргоном. Электродом сравнения служила платиновая спираль, помещенная в стеклянную трубку с пористым фильтром. В качестве фонового электролита использовали 0.1 М тетраэтиламмоний тетрафторборат (Et_4NBF_4 [$\text{Et} = \text{C}_2\text{H}_5$]). В качестве донора протона применяли раствор комплекса тетрафторборной кислоты с диэтиловым эфиром $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ¹ (Sigma Aldrich) в ацетонитриле, который часто используется в органических растворителях с фоновым электролитом, содержащим анион $[\text{BF}_4]$. Мешающее влияние кислорода устраняли барботированием аргона через раствор пробы в течение 30 минут. Аргон использовали с целью постоянного перемешивания пробы при проведении электролиза при контролируемом потенциале (ЭКП) в течение 2–3 часов.

Продукты гидрирования ЛК после ЭКП анализировали методом ВЭЖХ на квадрупольном хроматографе Shimadzu LC/MS-2020 с колонкой RAPTOR ARC-18 100 (диаметр 2.1 мм, зернистость 0.1 мм, длина 100 мм) в изократическом режиме при температуре 40 °С термостата. Записывали при прямом вводе образца с концентрацией 2 ммоль/л в ацетонитриле и подвижной фазой ацетонитрил-вода (60:40), подаваемой хроматографом со скоростью 0,1 мл/мин.

Степень конверсии леволиновой кислоты и выход ВК рассчитывали согласно уравнениям (1), (2):

$$\chi_{\text{ЛК}} = \frac{c_{\text{ЛК},0} - c_{\text{ЛК}}}{c_{\text{ЛК},0}} \cdot 100\%; \quad (1)$$

$$Y_{\text{ВА}} = \frac{c_{\text{ВА}}}{c_{\text{ЛК},0}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где $\chi_{\text{ЛК}}$ – конверсия ЛК, мол.%; $c_{\text{ЛК},0}$ – начальная концентрация ЛК, ммоль/л; $c_{\text{ЛК}}$ – текущая концентрация ЛК, ммоль/л; $Y_{\text{ВК}}$ – выход ВК, мол.%; $S_{\text{ВК}}$ – селективность по отношению к ВК, %.

Результаты и обсуждение

Ранее в работе [27] для определения продуктов конверсии ЛК проводили электролиз при контролируемом потенциале на свинцовом электроде при потенциале от -0.80 до -1.30 В в течение 1.0–2.5 часов с варьированием концентрации донора протонов HBF_4 в соотношении 1:1 и 1:2 и дальнейшей идентификацией полученных соединений методом ВЭЖХ. Результаты конверсии ЛК ~ 70 % показали, что условия электролиза близки к оптимальным. В продолжение исследований в этой работе в качестве независимых переменных использовали три фактора: концентрация HBF_4 , продолжительность реакции, потенциал электролиза. Концентрацию HBF_4 и продолжительность реакции варьировали на двух уровнях (2 ммоль/л и 4 ммоль/л; 2 и 3 часа соответственно). Потенциал электролиза варьировали на 3 уровнях (-1.0 , -1.1 , -1.2 В). Результат процесса характеризовали выходным параметром: массовой долей выхода валериановой кислоты. Обозначения переменных приведены в табл. 1.

Для математической обработки и оптимизации процесса электрохимической конверсии ЛК использовали результаты экспериментов, приведенные в табл. 2.

¹ далее HBF_4

Таблица 1. Обозначения независимых переменных (факторов) и выходных параметров (результатов опытов)

Table 1. Designations of independent variables (factors) and output parameters (experimental results)

| Факторы и параметры | Обозначения | |
|----------------------------------|------------------------|--------------|
| | в тексте и на рисунках | в уравнениях |
| Потенциал электролиза, В | C | X_1 |
| C(HBF ₄), mM | E ₃ | X_2 |
| Продолжительность электролиза, ч | t _c | X_3 |
| Выход ВК, % | Y | Y |

Таблица 2. Анализ продуктов электрохимической конверсии левулиновой кислоты до валериановой на свинцовом электроде (C(ЛК) = 2 mM, n = 3, P = 0.95)

Table 2. Analysis of the products of electrochemical conversion of levulinic acid to valeric acid on a lead electrode (C(LA) = 2 mM, n = 3, P = 0.95)

| № | Условия электролиза | | | Конверсия ЛК (%) | Выход ВК (%) |
|----|-----------------------------------|--------------------------|-----------------------------------|------------------|--------------|
| | E _c ^[a] , В | C(HBF ₄), mM | t _c ^[б] , ч | | |
| 1 | -1.0 | 2 | 2.0 | 46 | 36 |
| 2 | -1.1 | 2 | 2.0 | 28 | 27 |
| 3 | -1.2 | 2 | 2.0 | 41 | 20 |
| 4 | -1.0 | 2 | 3.0 | 35 | 25 |
| 5 | -1.1 | 2 | 3.0 | 27 | 26 |
| 6 | -1.2 | 2 | 3.0 | 55 | 19 |
| 7 | -1.0 | 4 | 2.0 | 59 | 32 |
| 8 | -1.1 | 4 | 2.0 | 65 | 39 |
| 9 | -1.2 | 4 | 2.0 | 51 | 22 |
| 10 | -1.0 | 4 | 3.0 | 70 | 49 |
| 11 | -1.1 | 4 | 3.0 | 69 | 48 |
| 12 | -1.2 | 4 | 3.0 | 60 | 47 |

[a] E₃ – потенциал электролиза, [б] t_c, h – время электролиза.

Математическую обработку выполнили с использованием пакета прикладных программ Statgraphics Centurion XVI, блок DOE (Design of Experiment). План эксперимента – комбинированный разноуровневый (Users Design). В качестве оценки эффективности соответствующих источников дисперсии использовали дисперсионные отношения F (средние квадраты соответствующих источников дисперсии к среднему квадрату остатка). Полученные статистические характеристики представлены в табл. 3.

Дисперсионный анализ выявил существенное влияние на выход ЛК всех трех главных эффектов X_1 , X_2 и X_3 а также их функций X_1X_3 , X_2X_3 и X_1^2 (табл. 3). Об этом свидетельствуют высокие значения дисперсионных отношений F и низкие уровни значимости P (в данном исследовании принят критический уровень $P = 0.15$, соответствующий доверительной вероятности 85 %). Вклад дисперсии, вносимой квадратичной функцией X_1X_2 в полную дисперсию выходного параметра Y, сравнительно невелик. Однако его удаление приводит к значительным отклонениям в результатах, предсказанных моделью.

Таблица 3. Результаты дисперсионного анализа выходного параметра Y

Table 3. Results of the analysis of variance of the output parameter Y

| Источники дисперсии | Выходные параметры | |
|---------------------------------------|-------------------------------|-------------------|
| | выход, % масс, Y | |
| | Статистические характеристики | |
| | дисперсионные отношения | уровни значимости |
| | F | P |
| X ₁ : E ₃ | 7.35 | 0.05 |
| X ₂ : C(HBF ₄) | 30.56 | 0.01 |
| X ₃ : t _e | 5.47 | 0.08 |
| X ₁ ² | 1.80 | 0.10 |
| X ₁ X ₂ | 0.82 | 0.15 |
| X ₁ X ₃ | 1.97 | 0.11 |
| X ₂ X ₃ | 19.55 | 0.01 |
| Число степеней свободы | 3 | |
| R ² | 94.4 | |

Зависимость выхода ВК от переменных факторов процесса аппроксимирована уравнением регрессии второго порядка:

$$Y = -140.5 - 599.3 X_1 - 36.4 X_2 - 75.5 X_3 - 360.0 \times X_1^2 + 14.0 X_1 X_2 + 43.5 X_1 X_3 + 11.2 X_2 X_3 \quad (3)$$

О качестве аппроксимации можно сделать вывод на основании данных, приведенных на рис. 1, на котором прямая линия соответствует прогнозируемым по математической модели значениям выходного параметра Y, а точки – результатам эксперимента. Близость точек к прямой подтверждает удовлетворительные прогностические свойства математической модели.

Качество аппроксимации характеризуется также коэффициентом детерминации R^2_{adj} , близким по смыслу к коэффициенту множественной корреляции между выходным параметром

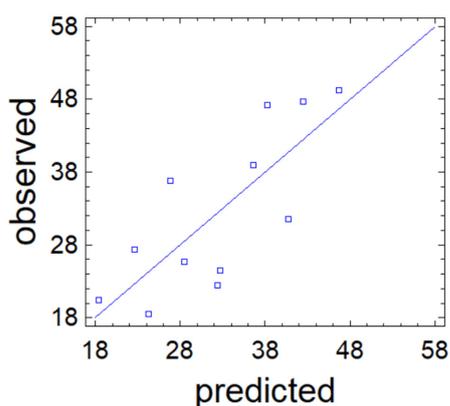


Рис. 1. Сравнение экспериментальных значений выхода ВК с прогнозом по математической модели

Fig. 1. Comparison of experimental values of the VA yield with the prediction from the mathematical model

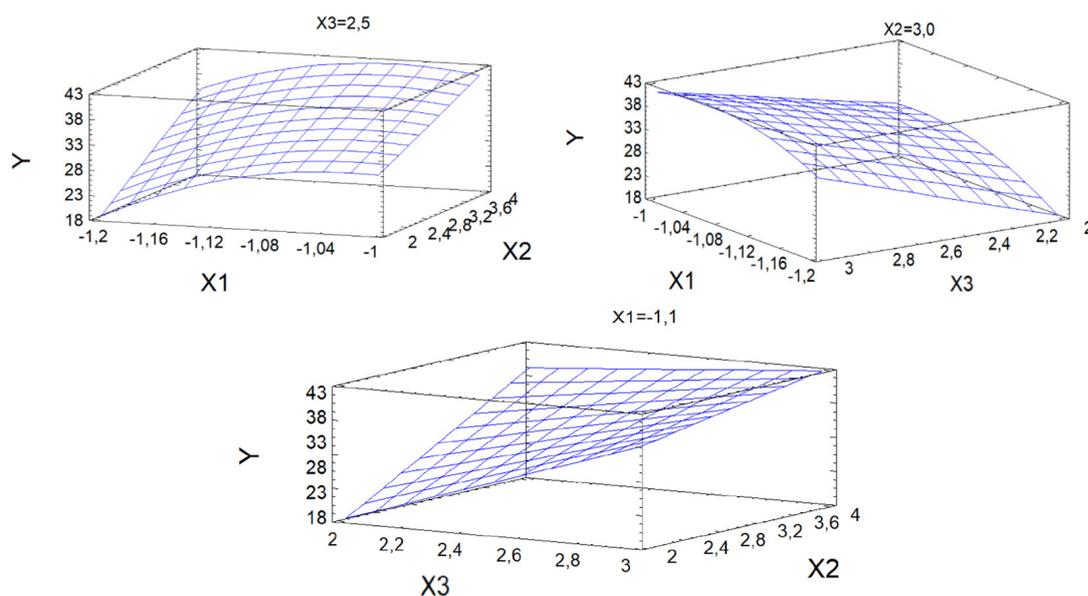


Рис. 2. Поверхность отклика выходного параметра – выхода ВК (Y) от переменных факторов процесса: потенциал электролиза (X1), $C(\text{HBF}_4)$ (X2) и продолжительности электролиза (X3)

Fig. 2. Response surface of the output parameter – output VA (Y) from variable process factors: electrolysis potential (X1), $C(\text{HBF}_4)$ (X2) and electrolysis duration (X3)

Y_1 и независимыми переменными. В рассматриваемой задаче R^2_{adj} имеет хорошее значение, равное 94.4 %, при достаточном числе степеней свободы, что также свидетельствует о хорошем качестве аппроксимации и подтверждает адекватность уравнения (1) результатам наблюдений.

Математическая модель использована для графического отображения зависимости выходного параметра Y от переменных факторов $C(\text{HBF}_4)$, t_s и E_s в виде поверхностей отклика (рис. 2).

Максимальное прогнозируемое значение 50.4 % в изученной области факторного пространства достигается, согласно вычислениям по математической модели (1), в точке, соответствующей следующим значениям переменных факторов: концентрация $\text{HBF}_4 = 4$ ммоль/л, продолжительность $t_s = 3$ часа, потенциал электролиза $E_s = -1.09$ В.

Заключение

Изучено влияние условий проведения электрохимической конверсии леволиновой кислоты на выход валериановой кислоты в ацетонитриле на Pb электроде. В результате экспериментально-статистического анализа получены математические модели, описывающие влияние условий на изученный процесс. На основании математического моделирования установлено, что проведение электролиза при контролируемом потенциале ($E_s = -1.09$ В) при продолжительности 3 часа в присутствии донора протонов HBF_4 с концентрацией 4 ммоль/л является оптимальными условиями синтеза валериановой кислоты с выходом 50 % и конверсией леволиновой кислоты в 70 %.

Список литературы / References

- [1] Serrano-Ruiz J.C., Dumesic J.A. Catalytic routes for the conversion of biomass into liquid hydrocarbon transportation fuels. *Energy Environ. Sci.* 2011, Vol. 4, P. 83–99.
- [2] Prabhu P., Wan Y., Lee J.-M. Electrochemical conversion of biomass derived products into high-value chemicals. *Matter* 2020, Vol. 3, P. 1162–1177.
- [3] Bozell J.J., Petersen G.R. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates – the US Department of Energy’s “Top 10” revisited. *Green Chem.* 2010, Vol. 12, P. 539–554.
- [4] Luo W., Deka U., Beale A. M., van Eck E. R. H., Bruijninx P. C. A., Weckhuysen B. M. Ruthenium-catalyzed hydrogenation of levulinic acid: Influence of the support and solvent on catalyst selectivity and stability. *J. Catal.* 2013, Vol. 301, P. 175–186.
- [5] Serrano-Ruiz J.C., Wang D., Dumesic J. A. Catalytic upgrading of levulinic acid to 5-nonanone. *Green Chem.* 2010, Vol. 12, P. 574–577.
- [6] Bisselink R.J.M., Crockatt M., Zijlstra M., Bakker I.J., Goetheer E., Slaghek T.M., van Es D.S. Identification of more benign cathode materials for the electrochemical reduction of levulinic acid to valeric acid. *ChemElectroChem* 2019, Vol. 6(13), P. 3285–3290.
- [7] Du Y., Chen X., Qi J., Wang P., Liang C. Synthesis of valeric acid by selective electrocatalytic hydrogenation of biomass-derived levulinic acid. *Catalysts* 2020, Vol. 10, P. 692.
- [8] Sun P., Gao G., Zhao Z., Xia C., Li F. Stabilization of cobalt catalysts by embedment for efficient production of valeric biofuel. *ACS Catal.* 2014, Vol. 4, P. 4136–4142.
- [9] Hirayama J., Orłowski I., Iqbal S., Douthwaite M., Ishikawa S., Miedziak P.J., Bartley J.K., Edwards J., He Q., Jenkins R.L., Murayama T., Reece C., Ueda W., Willock D.J., Hutchings G.J. The effects of dopants on the Cu–ZrO₂ catalysed hydrogenation of levulinic acid. *J. Phys. Chem. C.* 2019, Vol. 123(13), P. 7879–7888.
- [10] Wang S., Huang H., Dorcet V., Roisnel T., Bruneau C., Fischmeister C. Efficient iridium catalysts for base-free hydrogenation of levulinic acid. *Organometallics* 2017, Vol. 36(16), P. 3152–3162.
- [11] Yun W.-C., Yang M.-T., Lin K.-Y.A. Water-born zirconium-based metal organic frameworks as green and effective catalysts for catalytic transfer hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone: critical roles of modulators. *J. Col. Int. Sci.* 2019, Vol. 543, P. 52–63.
- [12] Gundeboina R., Gadasandula S., Velisoju V.K., Gutta N., Kotha L.R., Aytam H.P. Ni-Al-Ti hydrotalcite based catalyst for the selective hydrogenation of biomass-derived levulinic acid to γ -valerolactone. *Chem. Sel.* 2019, Vol. 4(1), P. 202–210.
- [13] Gundekari S., Srinivasan K. Hydrous ruthenium oxide: A new generation remarkable catalyst precursor for energy efficient and sustainable production of γ -valerolactone from levulinic acid in aqueous medium. *Appl. Cat. A: Gen.* 2019, Vol. 569, P. 117–125.
- [14] Li S., Wang Y., Yang Y., Chen B., Tai J., Liu H., Han B. Conversion of levulinic acid to γ -valerolactone over ultra-thin TiO₂ nanosheets decorated with ultrasmall Ru nanoparticle catalysts under mild condition. *Green Chem.* 2019, Vol. 21(4), P. 770–774.
- [15] Yi Y., Liu H., Xiao L.-P., Wang Bo, Song G. Highly efficient hydrogenation of levulinic acid into γ -valerolactone with an iron pincer complex. *ChemSusChem.* 2018, Vol. 11(9), P. 1474–1478.

[16] Xin L., Zhang Z., Qi J., Chadderdon D.J., Qiu Y., Warsko K.M., Li W. Electricity storage in biofuels: selective electrocatalytic reduction of levulinic acid to valeric acid or γ -valerolactone. *ChemSusChem* 2013, Vol. 6, P. 674–686.

[17] Qiu Y., Xin L., Chadderdon D.J., Qi J., Liang C., Li W. Integrated electrocatalytic processing of levulinic acid and formic acid to produce biofuel intermediate valeric acid. *Green Chem.* 2014, Vol. 16, P. 1305–1315.

[18] Dos Santos T.R., Nilges P., Sauter W., Harnisch F., Schroder U. Electrochemistry for the generation of renewable chemicals: electrochemical conversion of levulinic acid. *RSC Adv.* 2015, Vol. 5, P. 26634–26643.

[19] Li Z., Garedeu M., Lam C.H., Jackson J.E., Miller D.J., Saffron C.M. Mild electrocatalytic hydrogenation and hydrodeoxygenation of bio-oil derived phenolic compounds using ruthenium supported on activated carbon cloth. *Green Chem.* 2012, Vol. 14, P. 2540–2549.

[20] Wu L., Mascal M., Farmer T.J., Arnaud S.P., Wong Chang M.-A. Electrochemical coupling of biomass-derived acids: new C₈ platforms for renewable polymers and fuels. *ChemSusChem* 2017, Vol. 10, P. 166–170.

[21] Rehbein M.C., Guschakowski M., Sauter W., Kunz J., Schröder U., Scholl S. Liquid–liquid equilibrium data and continuous process concept for the electrosynthesis of valeric acid from levulinic acid. *Frontiers in Energy Research* 2020, Vol. 8, Article 565570.

[22] Nilges P., Santos T.R., Harnisch F., Schroder U. Electrochemistry for biofuel generation: electrochemical conversion of levulinic acid to octane. *Energy Environ. Sci.* 2012, Vol. 5, P. 5231–5235.

[23] Cabasso I., Li M., Yuan Y. Electrochemical synthesis of a novel compound, 5-acetyl-2,9-decanedione, and theoretical analysis of its lithium ion complex. *RSC Adv.* 2012, Vol. 2, 9998–10006.

[24] Burmakina G.V., Zimonin D.V., Verpekin V.V., Rubaylo A.I. Electrochemical study of the reduction of levulinic acid in acetonitrile on various electrodes. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry.* 2021, Vol. 14(4), P. 552–560.

[25] Malu T.J., Manikandan K., Cheralathan K.K. Chapter 6 – Levulinic acid – a potential keto acid for producing biofuels and chemicals. *Biomass, Biofuels, Biochemicals, Recent Advances in Development of Platform Chemicals* 2020, P. 171–197.

[26] Qiu Y., Xin L., Chadderdon D.J., Qi J., Liang C., Li W. Integrated electrocatalytic processing of levulinic acid and formic acid to produce biofuel intermediate valeric acid. *Green Chem.* 2014, Vol. 16, P. 1305–1315.

[27] Burmakina G.V., Zimonin D.V., Kenova T.A., Verpekin V.V., Sychev V.V., Zos'ko N.A., Taran O.P. Effect of cathode material on electrochemical reduction of levulinic acid to γ -valerolactone and valeric acid in aqueous and organic media. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry* 2023, Vol. 7, Article 100379.

EDN: WXFFPX

УДК 544.77

Colloidal Stability of Guar-Based Hydraulic Fracturing Gels with the Addition of Nanoparticles

Andrey V. Minakov, Alexander L. Neverov,
Maxim I. Pryazhnikov and Angelica D. Skorobogatova*,
*Siberian Federal University
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 03.05.2024, received in revised form 24.08.2024, accepted 28.08.2024

Abstract. A study of the colloidal stability of modified fracturing gels was performed. Guar-based cross-linked gels were considered. Spherical nanoparticles of silicon oxide and aluminum oxide of different sizes, as well as single-walled carbon nanotubes, were used as modifiers. The mass concentration of nanoparticles varied from 0.01 to 0.4 %, and carbon nanotubes – from 0.01 to 0.1 %. The cross-linked gels studied were shown to be resistant to particle aggregation and sedimentation. It was found that with increasing concentration of nanoparticles and their average size, the colloidal stability of hydraulic fracturing gels increases. Gels with single-walled carbon nanotubes were found to have higher colloidal stability.

Keywords: hydraulic fracturing fluids, cross-linked gels, nanoparticles, nanotubes, nanofibers, colloidal stability.

Acknowledgment. The research was carried out at the expense of a grant from the Russian Science Foundation No. 23–79–30022, <https://rscf.ru/project/23–79–30022/>

Citation: Minakov A. V., Neverov A. L., Pryazhnikov M. I., Skorobogatova A. D. Colloidal stability of guar-based hydraulic fracturing gels with the addition of nanoparticles. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, 2024, 17(3), 438–447. EDN: WXFFPX



© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: taisvivat@mail.ru

Коллоидная устойчивость гелей гидроразрыва пласта на основе гуара с добавкой наночастиц

А. В. Минаков, А. Л. Неверов,
М. И. Пряжников, А. Д. Скоробогатова*
Сибирский федеральный университет
Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Выполнено изучение коллоидной устойчивости модифицированных гелей гидроразрыва пласта. Рассмотрены шитые гели на основе гуара. В качестве модификаторов выступали сферические наночастицы оксида кремния и оксида алюминия разного размера, а также одностенные углеродные нанотрубки. Массовая концентрация наночастиц варьировалась от 0,01 до 0,4 %, а углеродных нанотрубок – от 0,01 до 0,1 %. Показано, что исследованные шитые гели являются устойчивыми к агрегации и седиментации частиц. Установлено, что с увеличением концентрации наночастиц и их среднего размера коллоидная устойчивость гелей гидроразрыва пласта увеличивается. Получено, что гели с одностенными углеродными нанотрубками обладают более высокой коллоидной устойчивостью.

Ключевые слова: жидкости для ГРП, шитые гели, наночастицы, нанотрубки, коллоидная устойчивость.

Благодарность. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23–79–30022, <https://rscf.ru/project/23-79-30022/>

Цитирование: Минаков А. В., Неверов А. Л., Пряжников М. И., Скоробогатова А. Д. Коллоидная устойчивость гелей гидроразрыва пласта на основе гуара с добавкой наночастиц. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2024, 17(3). С. 438–447. EDN: WXFFPX

Введение

Глобальный спрос на энергию увеличился ввиду продолжающегося роста населения и экономического прогресса. Нефть и газ по-прежнему доминируют в энергетической потребности, и такая тенденция будет сохраняться. Месторождения с низкопроницаемыми коллекторами стали основным объектом нынешних разработок. Технология гидроразрыва пласта (ГРП) является одним из средств достижения экономичной и эффективной разработки таких коллекторов [1]. В то же время ГРП является сложнейшей операцией в нефтегазодобывающей промышленности. Предъявляются высокие требования к свойствам жидкостей для ГРП, спрос на которые увеличивается по мере продвижения разведки и разработки ресурсов нефти и газа. Жидкости ГРП должны обладать необходимыми свойствами (транспортировать проппант с наименьшим загрязнением пласта и трещин; быть совместимыми с материалом пласта; обладать удерживающей способностью проппанта; обладать требуемой вязкостью; легко удаляться из пласта после обработки; обладать высокой стабильностью; быть относительно простыми в приготовлении) [2].

К настоящему моменту времени в качестве жидкостей для ГРП широкое применение нашли гели на основе гуаровой камеди, обладающие достаточной способностью переносить и удерживать проппант. К недостаткам, которые ограничивают их применение при ГРП, относится низкая термостойкость в высокотемпературных пластах. Улучшение термостойкости за счет повышения высокой концентрации жидкости для гидроразрыва гуаровой камеди приведёт к образованию большего количества остатков разрушенного гуара, что нанесёт ущерб пласту и увеличит стоимость добычи.

Для решения этой проблемы активно проводятся исследования по поиску эффективных добавок. Применение наночастиц может стать одной из таких технологий по созданию эффективных жидкостей для ГРП [3–7].

В работах [3–5] было показано, что наночастицы могут эффективно использоваться для сшивания гелей в жидкостях ГРП. Наночастицы обладают высокой поверхностной активностью, которая может привести к сшиванию наночастиц и мицелл поверхностно-активного вещества. Достоинством применения наночастиц для жидкостей ГРП является возможность изменять свойства жидкостей путем модификации поверхности наночастиц.

Одной из первых работ в этом направлении была работа [6], в которой наночастицы латекса использовали для дополнительной сшивки борной кислотой гуаровой камеди. Размер наночастиц латекса был 15 нм. Высокая удельная поверхность наномодифицированных частиц позволила обеспечить высокую эффективность сшивания и при более низкой концентрации. В результате было показано, что использование наночастиц латекса позволяет в 20 раз снизить концентрацию борной кислоты по сравнению с традиционным способом сшивания.

Механизмы сшивки гуаровой камеди наночастицами оксидов металлов исследованы в работе [7]. Было установлено, что основной механизм состоит в образовании водородной связи между гидроксильной группой на поверхности наночастиц, образующейся в результате гидролиза и гидроксильных групп молекул гуара. При этом размер наночастиц играет ключевую роль в процессе сшивки. Показано, что увеличение размера наночастиц существенно ухудшает условия сшивки молекул гуара. В более поздних работах было показано, что влияние наночастиц не столь однозначно. Так, в работе [3] было установлено, что зависимость эффективной вязкости наномодифицированного диоксидом кремния геля является немонотонной и при высоких концентрациях наночастиц становится ниже, чем для базового случая. Авторы сделали предположение, что добавленные наночастицы за счет соединенной мицелла-частица при малых концентрациях частиц приводят к росту мицелл, что ведет к увеличению эффективной вязкости. При дальнейшем увеличении концентрации наночастиц исходная сетевая структура молекул полимера разрушается, образуются более крупные мицеллы, которые перепутываются между собой, препятствуя сшивке. Из-за этого вязкость геля начинает снижаться.

Целью работы являлось изучение коллоидной устойчивости модифицированных сшитых гелей на основе гуара при помощи наночастиц и нанотрубок. В нашей работе представлены результаты изучения влияния концентрации, размера, материала и формы добавок на коллоидную устойчивость гелей.

1. Приготовления сшитых гелей

Проведено систематическое исследование фильтрационных потерь в гелях ГРП, модифицированных наночастицами. В качестве базового гелеобразователя использовалась гуаровая камедь (ALTRAFINE GUMS, Индия), а сшивателем выступал раствор тетрабората натрия в глицерине. Массовая концентрация гуара и сшивателя, используемая в гелях, была равной 0,4 и 0,1 % соответственно.

Выбор применяемых нанодобавок был обусловлен предыдущим опытом исследования наносупензий, который говорит о том, что существенное влияние на свойства наносупензий оказывают такие факторы, как концентрация, размер, материал и форма наночастиц, и каждый из этих факторов мы постарались учесть в данной работе.

В качестве добавок наночастиц для жидкостей ГРП были использованы различные наноматериалы. Среди них – порошки сферических наночастиц SiO_2 и Al_2O_3 разного размера (ООО «Бардаханов», Новосибирск, Россия). Средний размер наночастиц варьировался от 11 до 114 нм, а их массовая концентрация от 0,01 до 0,4 %. Помимо этого в работе впервые исследована устойчивость гелей, модифицированных одностенными углеродными нанотрубками. Использовались одностенные углеродные нанотрубки (ОСУНТ) TUBALL (ООО «ОКСиАл.ру», Новосибирск, Россия). Средний диаметр нанотрубок составлял $1,6 \pm 0,4$ нм. Детальная характеристика нанотрубок была проведена в работе [8]. Концентрация ОСУНТ варьировалась от 0,01 до 0,1 %. В качестве ПАВ для стабилизации супензии ОСУНТ в процессе приготовления геля использовался лаурилсульфат натрия. Концентрация ПАВ во всех случаях была такой же, как и концентрация ОСУНТ.

Порядок приготовления модифицированных сшитых гелей:

1. Порошок наночастиц размешивался в дистиллированной воде при помощи высокоскоростной мешалки в течение 15 минут.
2. Затем полученная супензия обрабатывалась ультразвуковым аппаратом «Волна» (22 кГц, 200 Вт) для разрушения агломератов в течение 10 минут.
3. Далее в супензию добавлялся гуар, и раствор диспергировался на высокоскоростной мешалке в течение 15 минут.
4. Добавлялся сшиватель, и образец перемешивался до получения эффекта Вайсенберга, не меняя режима перемешивания.

Фотография приготовленных гелей, модифицированных наночастицами SiO_2 , приведена на рис. 1. Визуально наночастицы распределены в объеме геля однородно.

2. Анализ коллоидной устойчивости

Коллоидная устойчивость супензий контролировалась с помощью анализатора Turbiscan LAB (Formulation, Франция). Принцип работы анализатора основан на методе многократного рассеяния света. Измерены профили пропускания и обратного рассеяния света (ИК-область, 880 нм) в течение длительного времени. Два синхронных оптических сенсора измеряют интенсивность прошедшего через образец излучения (180° от падающего пучка, детектор на пропускание) и излучения, рассеянного образцом в обратном направлении (45° от падающего пучка, детектор обратного рассеяния). Прибор сканирует образец по высоте виалы (до 55 мм), производя измерение пропускания и обратного рассеяния каждые 40 мкм. Измерение повторных

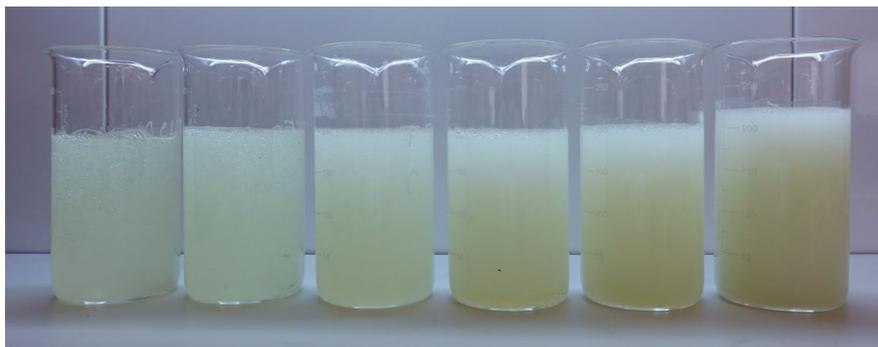


Рис. 1. Фотография сшитых гелей, модифицированных наночастицами оксида кремния со средним размером 50 нм. Концентрация наночастиц в геле (слева направо): 0; 0,01; 0,05; 0,1; 0,2; 0,4 %

Fig. 1. Photograph of cross-linked gels modified with silica nanoparticles with an average size of 50 nm. Concentration of nanoparticles in the gel (from left to right): 0; 0.01; 0.05; 0.1; 0.2; 0.4 %

профилей пропускания и обратного рассеивания в разные моменты времени позволяет охарактеризовать изменения, протекающие в исследуемом образце [9].

Для количественной оценки используется индекс дестабилизации, основанный на вычислении накопительной суммы отклонений каждого следующего скана от предыдущего:

$$TSI = \sum_i \frac{\sum_h |scan_i(h) - scan_{i-1}(h)|}{H},$$

где H – высота столба жидкости в виале. Чем более устойчива суспензия, тем ниже для нее параметр TSI . Проведено сравнение индекса устойчивости TSI различных суспензий.

3. Результаты исследования

Изучено влияние добавки частиц на коллоидную устойчивость сшитых гелей. Для этого использовался оптический анализатор Turbiscan, позволяющий выполнять анализ устойчивости образцов на основе метода многократного рассеяния света. Исследована динамика изменения профиля пропускания и обратного рассеяния света по высоте измерительной ячейки, заполненной образцом сшитого геля. На рис. 2 показаны профили для гелей с разной концентрацией SiO_2 размером 18 нм. Анализ проводился в течение 1 часа. Для базового геля (без наночастиц) наблюдались небольшие изменения в профиле светопропускания. В гелях с наночастицами SiO_2 с размером 18 нм эти изменения уменьшались. Всё это свидетельствовало о стабильности сшитых гелей.

Для количественного анализа скорости процесса используется индекс дестабилизации TSI . Этот параметр рассчитывается как интегрированная по высоте ячейки с образцом разность профилей (светопропускания или обратного рассеяния света) в разные моменты времени: чем ниже индекс, тем устойчивее гель. Зависимость индекса дестабилизации TSI гелей с разной концентрацией от времени и от концентрации SiO_2 (18 нм) после 1 ч наблюдений представлена на рис. 3. Показано, что добавка наночастиц снижает кинетику дестабилизации сшитых гелей. Так для базового геля (без наночастиц) индекс TSI после 1 ч измерений составлял 7,6, а при малых концентрациях наночастиц (0,01–0,05 %) устанавливалось его снижение. Заметное, более чем в 2 раза,

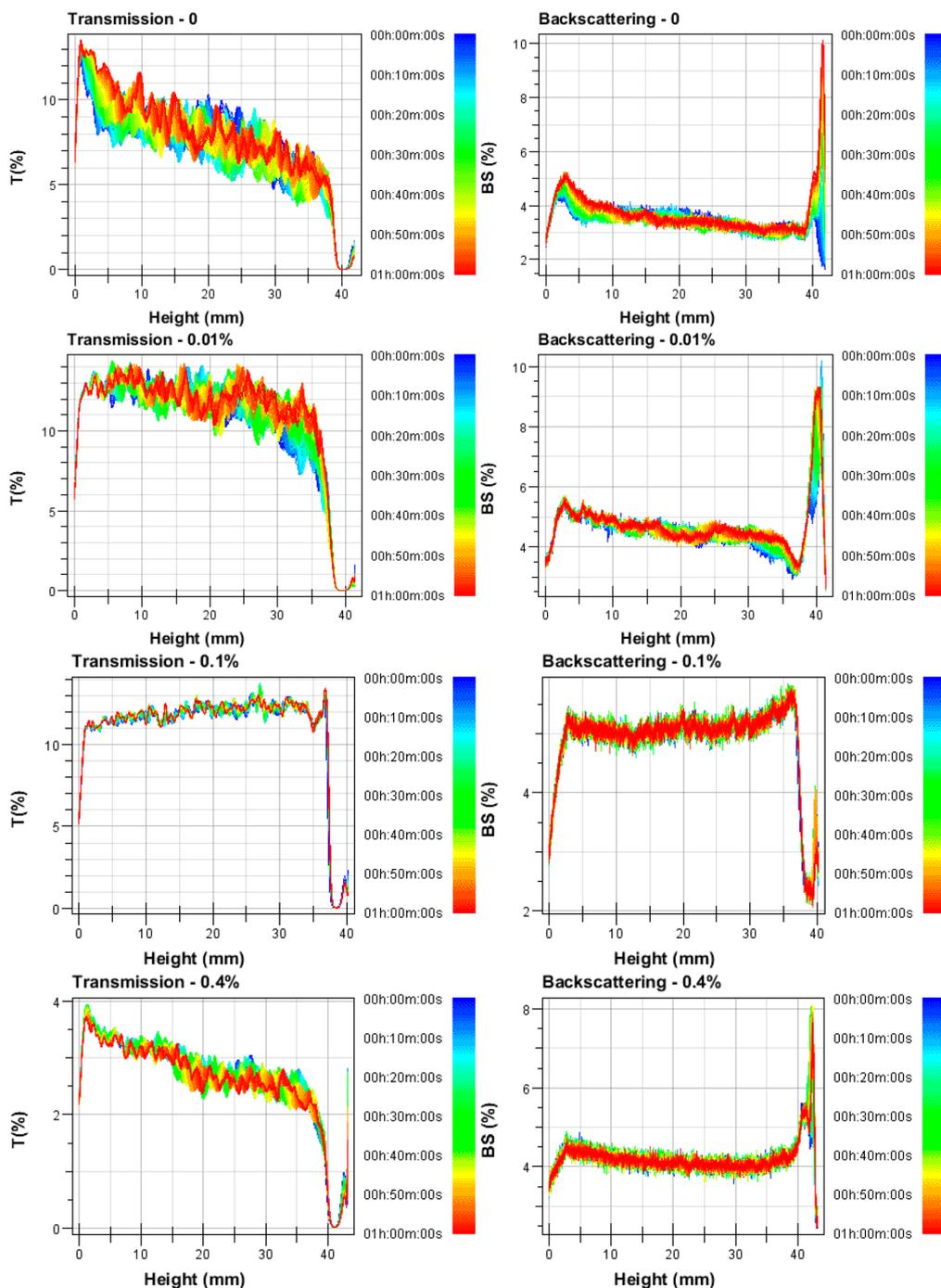


Рис. 2. Профили пропускания (слева) и обратного рассеяния (справа) гелей с разной концентрацией наночастиц SiO_2 (18 нм)

Fig. 2. Transmission (left) and backscattering (right) profiles of gels with different concentrations of SiO_2 nanoparticles (18 nm)

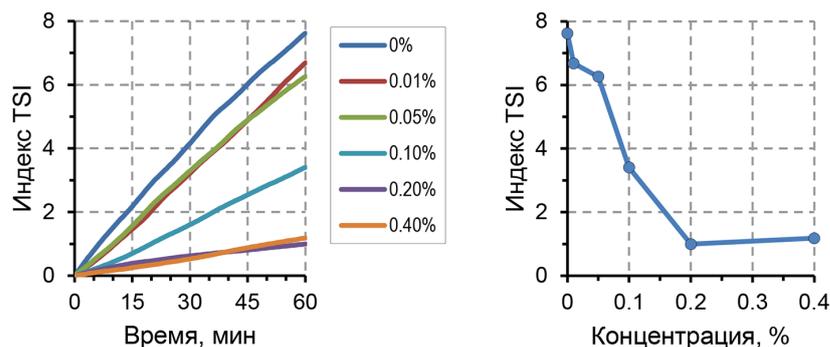


Рис. 3. Индекс устойчивости TSI гелей с наночастицами SiO₂ размером 18 нм. Слева – зависимости TSI от времени, справа – индекс устойчивости от концентрации после 1 ч

Fig. 3. Stability index TSI of gels with SiO₂ nanoparticles 18 nm in size. On the left are the dependences of TSI on time, on the right is the stability index on concentration after 1 h

снижение индекса дестабилизации TSI гелей (рис. 4) наблюдалось при концентрации наночастиц более 0,1 % в шитом геле. Методические измерения нескольких десятков образцов позволили сделать вывод о том, что при индексе TSI менее 5 гели оставались стабильными.

Была проведена серия анализа устойчивости шитых гелей с наночастицами SiO₂ другого размера. Использовались наночастицы со средним первичным размером 50 нм. Анализ профилей пропускания и обратного света, а также индекса TSI показал, что их поведение аналогично поведению для гелей с меньшим размером. Однако снижение индекса дестабилизации TSI гелей (рис. 4) наблюдалось уже при концентрации наночастиц 0,05 %. Таким образом, было получено, что добавка наночастиц в гелях положительно сказывается на их устойчивости. С увеличением концентрации наночастиц кинетика дестабилизации снижалась. Индекс дестабилизации (интегрированная по высоте образца разность профилей в разные моменты времени) гелей снижался более чем в два раза при концентрациях выше 0,05–0,1 %.

Проведено исследование влияния среднего размера наночастиц на коллоидную устойчивость шитых гелей. Для этого рассмотрено 3 шитых геля с наночастицами SiO₂ (со средним

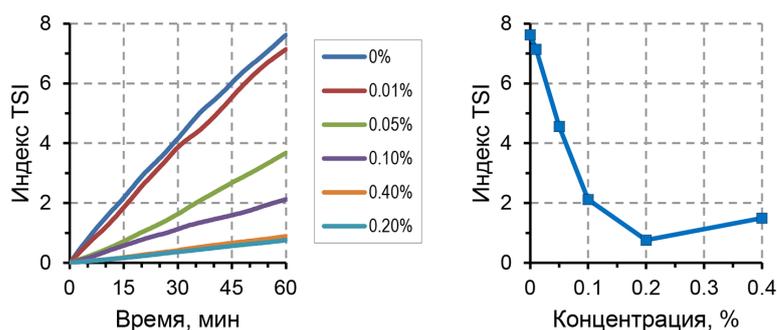


Рис. 4. Индекс устойчивости TSI гелей с наночастицами SiO₂ размером 50 нм. Слева – зависимости TSI от времени, справа – индекс устойчивости от концентрации после 1 ч

Fig. 4. Stability index TSI of gels modified with SiO₂ nanoparticles 50 nm in size. On the left are the dependences of TSI on time, on the right is the stability index on concentration after 1 h

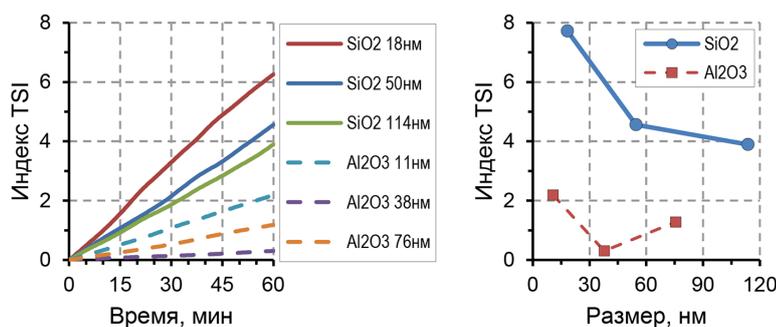


Рис. 5. Индекс устойчивости TSI гелей с наночастицами разного размера. Слева – зависимости TSI от времени, справа – индекс устойчивости от концентрации после 1 ч

Fig. 5. Stability index TSI of gels with nanoparticles of different sizes. On the left are the dependences of TSI on time, on the right is the stability index on concentration after 1 h

размером 18, 50 и 114 нм) и 3 сшитых геля с наночастицами Al_2O_3 (со средним размером 11, 38 и 76 нм). Массовая концентрация наночастиц в гелях была одинаковой и составляла 0,05 %. Было обнаружено, что индекс дестабилизации TSI снижался при увеличении размера наночастиц (рис. 5). Так для гелей с наночастицами SiO_2 со средним размером 18, 50 и 114 нм индекс TSI составлял 6,3, 4,6 и 3,9 соответственно. Также отметим, что гели с наночастицами оксида алюминия, судя по индексу дестабилизации, являлись более стабильными, чем с наночастицами оксида кремния (индекс TSI менее 2,5).

Проведено исследование коллоидной устойчивости гелей с одностенными углеродными нанотрубками. Массовая концентрация ОСУНТ варьировалась от 0,01 до 0,1 %. Использование частиц несферической формы, а именно ОСУНТ, позволило сделать следующие выводы. Гели с одностенными углеродными нанотрубками обладают высокой коллоидной устойчивостью (рис. 6). Изменения в профилях пропускания и обратного рассеяния в течение времени малы, а индекс дестабилизации TSI значительно снижался при минимальной рассматриваемой концентрации ОСУНТ – 0,01 % (рис. 7). Такое поведение значительно отличается от сшитых гелей со сферическими наночастицами, в которых основным процессом дестабилизации является седиментация. ОСУНТ обладают высоким аспектным соотношением (отношение длины к диаметру), поэтому в сшитых гелях происходят процессы перколяции, в результате которых формируется устойчивая структура из УНТ типа сетки, которая стабилизирует гели.

Заключение

Выполнено исследование коллоидной устойчивости модифицированных сшитых гелей ГРП. Модификаторами выступали различные сферические наночастицы оксида кремния и оксида алюминия, а также одностенные углеродные нанотрубки. Изучено влияние концентрации, размера, материала и формы добавок на устойчивость гелей.

Анализ профилей пропускания и обратного рассеяния показал, что рассмотренные гели обладают высокой коллоидной устойчивостью. Сшитые гели являются коллоидно-устойчивыми. Минимальная концентрация наночастиц, при которой наблюдается существенная стабильность, составляет 0,1 % для сферических наночастиц (SiO_2 , Al_2O_3) и 0,01 % для углеродных нанотрубок.

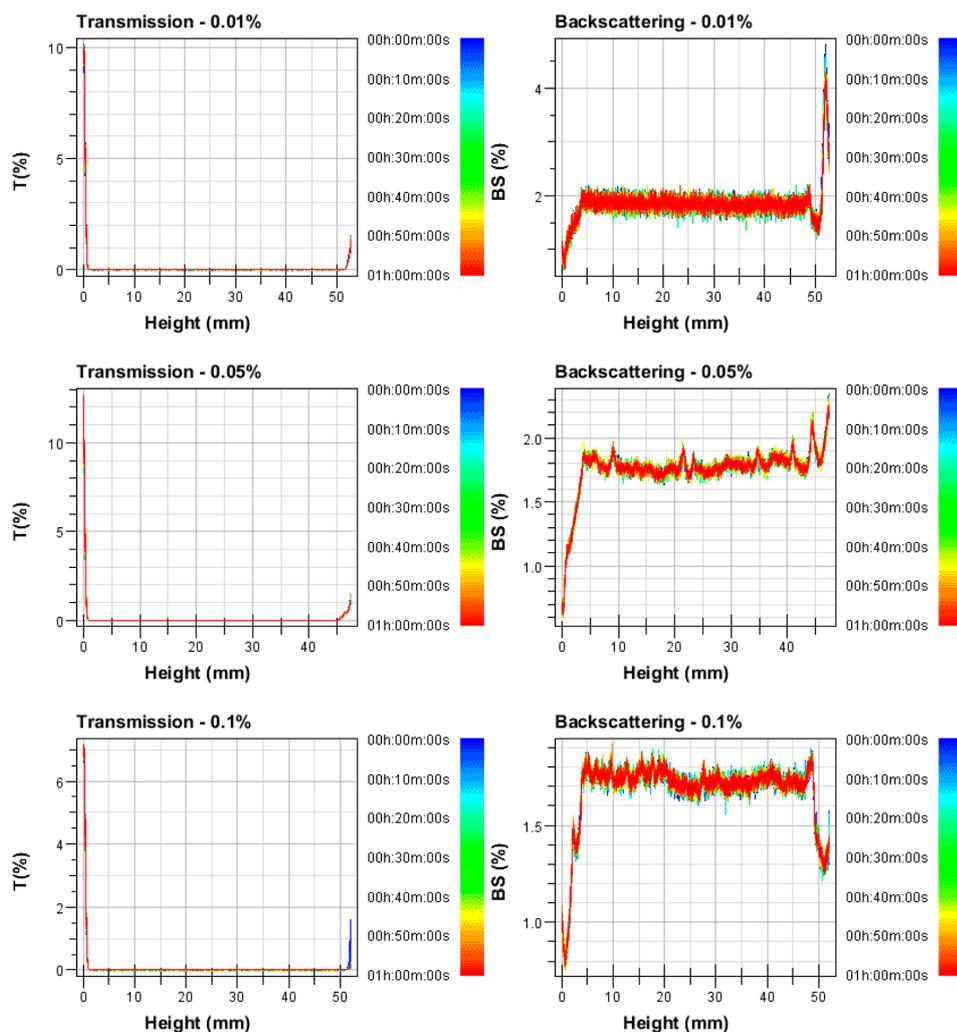


Рис. 6. Профили пропускания (слева) и обратного рассеяния (справа) гелей с разной концентрацией ОСУНТ

Fig. 6. Transmission (left) and backscattering (right) profiles of gels with different SWCNT concentrations

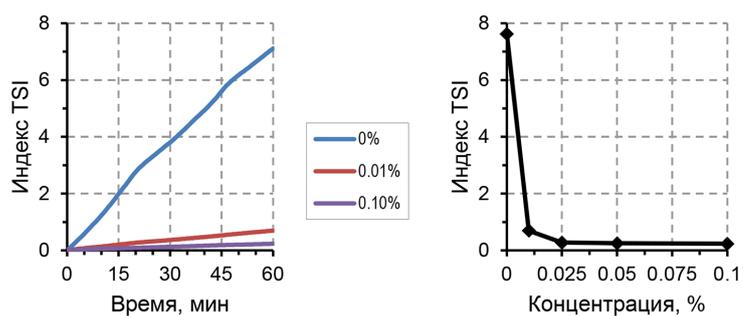


Рис. 7. Индекс устойчивости TSI гелей с разной концентрацией ОСУНТ. Слева – зависимости TSI от времени, справа – индекс устойчивости от концентрации после 1 ч

Fig. 7. TSI stability index of gels with different SWCNT concentrations. On the left are the dependences of TSI on time, on the right is the stability index on concentration after 1 h

Таблица 1. Сводная таблица по индексу устойчивости TSI всех исследуемых модифицированных гелей.

Table 1. Summary table of the TSI stability index of all studied modified gels.

| Нанома- териал | Размер, нм | Концент- рация, % | TSI | Нанома- териал | Диа-метр, нм | Концент- рация, % | TSI |
|-------------------|------------|----------------------|------|--------------------------------|-----------------|----------------------|------|
| SiO ₂ | 18 | 0,01 | 6,68 | без частиц | - | 0 | 7,62 |
| SiO ₂ | 18 | 0,05 | 6,26 | SiO ₂ | 114 | 0,05 | 3,90 |
| SiO ₂ | 18 | 0,1 | 3,41 | Al ₂ O ₃ | 11 | 0,05 | 2,19 |
| SiO ₂ | 18 | 0,2 | 1,00 | Al ₂ O ₃ | 38 | 0,05 | 0,31 |
| SiO ₂ | 18 | 0,4 | 1,18 | Al ₂ O ₃ | 76 | 0,05 | 1,28 |
| SiO ₂ | 50 | 0,01 | 7,14 | ОСУНТ | 1,6 | 0,01 | 0,70 |
| SiO ₂ | 50 | 0,05 | 4,56 | ОСУНТ | 1,6 | 0,025 | 0,70 |
| SiO ₂ | 50 | 0,1 | 2,12 | ОСУНТ | 1,6 | 0,05 | 0,25 |
| SiO ₂ | 50 | 0,2 | 0,76 | ОСУНТ | 1,6 | 0,1 | 0,24 |
| SiO ₂ | 50 | 0,4 | 0,89 | | | | |

Список литературы / References

- [1] Speight J.G. *Handbook of Hydraulic Fracturing*, First Edition. John Wiley & Sons, Inc. Published, 2016.
- [2] Zhao Y., Zhang Y., He P. Introduction. In: *Hydraulic Fracturing and Rock Mechanics*. Springer, Singapore, 2023.
- [3] Zhao M., Zhang Y., Zou C., Dai C., Gao M., Li Y., Lv W., Jiang J., Wu Y. Can More Nanoparticles Induce Larger Viscosities of Nanoparticle-Enhanced Wormlike Micellar System (NEWMS). *Materials*, 2017, 10(9): 1096/
- [4] Marsden H., Basu S., Striolo A., MacGregor M. Advances of nanotechnologies for hydraulic fracturing of coal seam gas reservoirs: potential applications and some limitations in Australia. *International Journal of Coal Science & Technology*, 2022, 9(27): 1–18.
- [5] Mao Z., Cheng L., Liu D., Li T., Zhao J., Yang Q. Nanomaterials and Technology Applications for Hydraulic Fracturing of Unconventional Oil and Gas Reservoirs: A State-of-the-Art Review of Recent Advances and Perspectives. *ACS Omega*, 2022, 7(34): 29543–29570.
- [6] Lafitte V., Tustin G., Drochon B., Parris M. Nanomaterials in fracturing applications. *SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition*; Society of Petroleum Engineers, 2012.
- [7] Hurnaus T., Plank J. Behavior of titania nanoparticles in cross-linking hydroxypropyl guar used in hydraulic fracturing fluids for oil recovery. *Energy & Fuel*. 2015, 29(6): 3601–3608.
- [8] Лысакова Е.И., Скоробогатова А.Д., Жигарев В.А., Пряжников М.И., Минаков А.В. Влияние добавок одностенных и многостенных углеродных нанотрубок на реологические характеристики обратных эмульсий. *Письма в ЖТФ*, 2023, 49(19), 35 [Lysakova E.I., Skorobogatova A.D., Zhigarev V.A., Pryazhnikov M.I., Minakov A.V. The effect of additives of single-wall and multi-wall carbon nanotubes on the rheological characteristics of reverse emulsions. *Letters to the ZHTE*, 2023, 49(19), 35].
- [9] Mengual O., Meunier G., Cayré I., Puech K., Snabre P. TURBISCAN MA 2000: Multiple light scattering measurement for concentrated emulsion and suspension instability analysis. *Talanta*, 1999, 50, 445–456.

EDN: XFJGLD

УДК 54.057:543.42

Sulfation of Allobetulin with Sulfamic Acid in N, N-dimethylformamide and 1,4-dioxane

Vladimir A. Levdansky,
Timur Yu. Ivanenko and Alexander V. Levdansky*
*Institute of Chemistry and Chemical Technology
FRC KSC SB RAS
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 03.05.2024, received in revised form 24.08.2024, accepted 28.08.2024

Abstract. Sulfuric acid esters of betulin and its numerous derivatives are of interest to the chemical and pharmaceutical industry as complement inhibitors. The development of new efficient methods for the synthesis of sulfuric acid esters of betulin and its derivatives is an actual task. The sulfation of allobetulin with sulfamic acid in the presence of urea in a medium of 1,4-dioxane and N, N-dimethylformamide was studied for the first time. It was found that the reaction proceeds in a homogeneous medium at a temperature of 70–75 °C in 3–4 hours with the formation of allobetulin 3-sulfate. The structure of allobetulin 3-sulfate was confirmed by FTIR and NMR spectroscopy, and its composition was confirmed by elemental analysis.

Keywords: allobetulin, sulfation, sulfamic acid, urea, 1,4-dioxane, N, N-dimethylformamide, allobetulin 3-sulfate.

Acknowledgements. This work was conducted within the framework of the budget project FWES-2021–0017 for ICCT SB RAS using the equipment of Krasnoyarsk Regional Research Equipment Centre of SB RAS.

Citation: Levdansky V. A., Ivanenko T. Yu., Levdansky A. V. Sulfation of allobetulin with sulfamic acid in N, N-dimethylformamide and 1,4-dioxane. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, 2024, 17(3), 448–456. EDN: XFJGLD



© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: alexsander.l@mail.ru

Сульфатирование аллобетулина сульфаминовой кислотой в N, N-диметилформамиде и 1,4-диоксане

В. А. Левданский, Т. Ю. Иваненко, А. В. Левданский
*Институт химии и химической технологии СО РАН,
ФИЦ КНЦ СО РАН
Российская Федерация, Красноярск*

Аннотация. Сернокислотные эфиры бетулина и многочисленных его производных представляют интерес для химико-фармацевтической промышленности в качестве ингибиторов комплемента. Разработка новых эффективных способов синтеза сернокислотных эфиров бетулина и его производных является актуальной задачей. Впервые изучено сульфатирование аллобетулина сульфаминовой кислотой в присутствии мочевины в среде 1,4-диоксана и N, N-диметилформамида. Установлено, что реакция протекает в гомогенной среде при температуре 70–75 °С за 3–4 часа с образованием 3-сульфата аллобетулина. Строение 3-сульфата аллобетулина подтверждено методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, а состав – элементным анализом.

Ключевые слова: аллобетулин, сульфатирование, сульфаминовая кислота, мочевины, 1,4-диоксан, N, N-диметилформамид, 3-сульфат аллобетулина.

Благодарность. Работа выполнена в рамках государственного задания ИХХТ СО РАН проект FWES-2021–0017 с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Цитирование: Левданский В. А., Иваненко Т. Ю., Левданский А. В. Сульфатирование аллобетулина сульфаминовой кислотой в N, N-диметилформамиде и 1,4-диоксане. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2024, 17(3). С. 448–456. EDN: XFJGLD

Введение

В настоящее время возрастает интерес в медицинской и фармацевтической промышленности к биологически активным веществам растительного происхождения и медицинским препаратам, полученным в результате их химической модификации. Синтетические трансформации широко распространенного в природе и легко выделяемого в чистом виде растительного тритерпеноида бетулина стали основой активно развивающегося научного направления тонкого органического синтеза и медицинской химии.

В последние годы проводятся исследования по синтезу из бетулина новых тритерпеноидов лупанового и олеананового ряда и определению их биологической активности. Одним из наиболее хорошо изученных тритерпеноидов олеананового ряда является аллобетулин (19 β ,28-эпксиолеан-3-ол). Методы превращения бетулина в аллобетулин в присутствии кислот подробно описаны в работах [1–3]. Установлено, что аллобетулин и его производные обладают противовоспалительной, противоязвенной, противовирусной и иммунорегуляторной активностью [1, 4]. Показана антифидантная и инсектицидная активность аллобетулина и его ацилата

с перметриновой кислотой [5]. Сообщается о цитотоксическом действии галактопиранозидов аллобетулина на клетки рака легкого A-549 [6].

В работе [7] описан синтез сложноэфирных производных бетулина, аллобетулина и бетулиновой кислоты с ибупрофеном. Указано, что полученные производные тритерпеноидов обладают пролонгированным противовоспалительным, болеутоляющим, жаропонижающим действием.

Известно, что в большинстве случаев эффективность действия медицинских препаратов зависит от их растворимости в воде. В обзоре [8] перечислены основные способы повышения растворимости бетулина и его производных. Рассмотрено повышение растворимости тритерпеноидов путём их химической модификации. Химическая модификация исходных соединений включает в себя образование эфиров, карбонатов, амидов, фосфатов, сульфатов и других производных. Увеличение растворимости производных бетулина может быть достигнуто их сульфатированием с получением соответствующих сульфатов. В работах [9, 11] показано, что сернокислотные эфиры тритерпеноидов проявляют более высокую биологическую активность как ингибиторы комплемента по сравнению с применяемыми в настоящее время медицинскими препаратами.

Широко используемые методы сульфатирования тритерпеноидов основаны на использовании серной кислоты, серного ангидрида, хлорсульфоновой кислоты и комплексов, полученных при взаимодействии хлорсульфоновой кислоты с пиридином, 1,4-диоксаном, N, N-диметилформамидом [9–13].

В работах [14, 15] нами впервые изучено сульфатирование бетулина и бетулиновой кислоты сульфаминовой кислотой в среде 1,4-диоксана, и N, N-диметилформамида. Описаны реакции бетулина с сульфаминовой кислотой и сульфатом аммония в присутствии твёрдых катализаторов [16]. В продолжение работы по сульфатированию тритерпеноидов изучено сульфатирование аллобетулина сульфаминовой кислотой. На разработанные способы получения 3-сульфатов аллобетулина получены патенты РФ [17, 18].

Цель данной работы – изучение реакции этерификации аллобетулина сульфаминовой кислотой в среде 1,4-диоксана, и N, N-диметилформамида в присутствии мочевины.

Экспериментальная часть

Синтез аллобетулина.

Аллобетулин получали изомеризацией бетулина в бутаноле в присутствии ортофосфорной кислоты [19]. Растворители 1,4-диоксан и N, N-диметилформамид перед использованием очищали известным методом [20].

Синтез аммонийной соли 3-сульфата аллобетулина.

В трехгорлую колбу объемом 100 мл, снабженную мешалкой и термометром, загружали 50 мл ДМФА или 1,4-диоксана и при интенсивном перемешивании прибавляли 1,46 г (0,015 моль) сульфаминовой кислоты, 0,90 г (0,015 моль) мочевины и 4,42 г (0,01 моль) аллобетулина. Смесь нагревали в термостате до 70–75 °С в течение 3–4-х часов. Затем реакцию массу охлаждали, разбавляли 100 мл воды, переносили в делительную воронку и экстрагировали 130–150 мл бутанола. Бутанольный экстракт промывали водой и концентрировали под вакуумом до полного удаления растворителя, получали 3-сульфат аллобетулина в виде аммоний-

ной соли. Ход реакции контролировали методом ТСХ. Выход продуктов, полученных в ДМФА и 1,4-диоксане, составил 5,2 г (96 %) и 5,1 (94 %), соответственно. Состав аммонийной соли 3-сульфата аллобетулина подтверждён данными элементного анализа. Найдено, %: С 66.63; Н 14.70; S 5.81. $C_{30}H_{53}O_5NS$. Вычислено, %: С 66.79; Н 14.84; S 5.94.

Синтез кислой формы 3-сульфата аллобетулина.

Сульфатирование аллобетулина проводили аналогично получению аммонийной соли при 75 °С в течение 3 часов, экстракцию проводили изоамиловым спиртом. После промывки спиртового экстракта водой его подкисляли 10 %-ной серной кислотой до рН 2–3, отделяли спиртовой слой и концентрировали под вакуумом с выделением 3-сульфата аллобетулина в кислой форме. Выход продукта составил 4,9 г (94 %) и 4,8 (92 %). Состав кислой формы 3-сульфата аллобетулина подтверждён данными элементного анализа. Найдено, %: С 67.49; Н 9.27; S 5.92. $C_{30}H_{50}O_5S$. Вычислено, %: С 68.96; Н 9.58; S 6.13.

Синтез калиевой соли 3-сульфата аллобетулина.

Сульфатирование аллобетулина проводили аналогично получению аммонийной соли при 70 °С в течение 3,5 часов. Отличие в обработке спиртового экстракта. После промывки спиртового экстракта водой его обрабатывали 4 %-ным раствором гидроксида калия до рН 8–9, отделяли спиртовой слой и концентрировали под вакуумом с выделением калиевой соли 3-сульфата аллобетулина. Выход калиевой соли 3-сульфата аллобетулина составил 5,2 г (93 %) и 5,3 г (95 %). Состав калиевой соли 3-сульфата аллобетулина подтверждён данными элементного анализа. Найдено, %: С 63.93; Н 8.47; S 5.51. $C_{30}H_{49}O_5SK$. Вычислено, %: С 64.28; Н 8.75; S 5.71.

Синтез натриевой соли 3-сульфата аллобетулина.

3-Сульфата аллобетулина в виде натриевой соли получали аналогично калиевой соли, используя 3–4 %-ный раствор гидроксида натрия. Выход составил 5,1 г (94 %) и 5,0 г (93 %). Состав натриевой соли 3-сульфата аллобетулина подтверждён данными элементного анализа. Найдено, %: С 65.89; Н 8.78; S 5.62. $C_{30}H_{49}O_5SNa$. Вычислено, %: С 66.18; Н 9.01; S 5.88.

Элементный анализ выполнен на элементном анализаторе Flash EA™ –1112 (Thermo Quest Italia), одновременно определяющем количество (%) С, Н, S.

Регистрацию ИК-спектров проводили на ИК-Фурье спектрометра Tensor-27 (Bruker, Германия) в области длин волн 400–4000 cm^{-1} . Твердые образцы для анализа готовили в виде таблеток в матрице KBr (3 мг образца / 300 мг KBr). Обработку спектральной информации проводили по программе OPUS (версия 5.5).

ЯМР ^{13}C спектры аллобетулина записаны в $CDCl_3$, а натриевой соли 3-сульфата аллобетулина – в CD_3OD при температуре 25 °С с использованием спектрометра Bruker Avance III 600 МГц с привязкой к дейтериевому резонансу растворителя.

Результаты и обсуждение

В предыдущих работах [12, 13, 21, 22] нами сообщалось о сульфатировании тритерпеноидов – бетулина, аллобетулина, 3-ацетата бетулина и бетулиновой кислоты комплексами SO_3 –1,4-диоксан и SO_3 –ДМФА, полученными с участием хлорсульфоновой кислоты. В последующих работах [14, 15] впервые было изучено сульфатирование бетулина и бетулиновой кислоты сульфаминовой кислотой в среде ДМФА и 1,4-диоксана в присутствии мочевины. Подробно из-

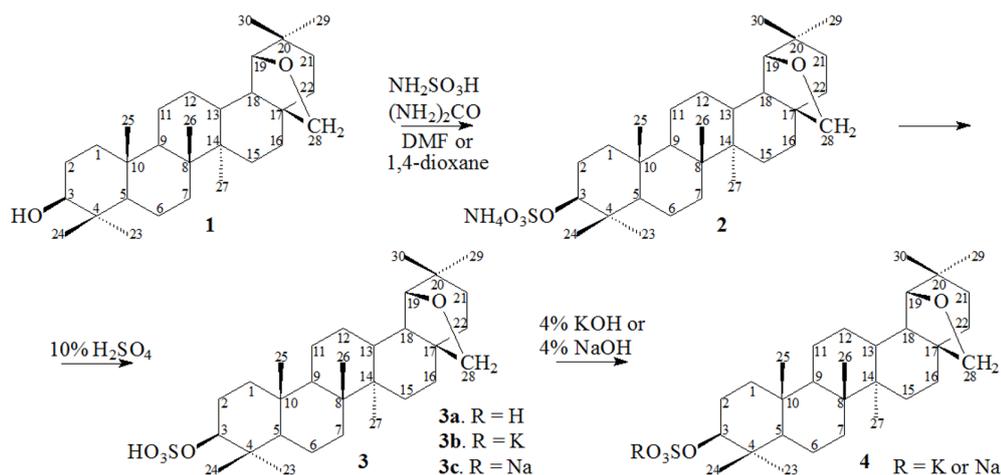


Рис. 1. Схема реакции сульфатирования аллобетулина смесью сульфаминовой кислоты и мочевины

Fig. 1. Scheme of the sulfation reaction of allobetulin with a sulfamic acid – urea mixture

ложены основные преимущества сульфатирования тритерпеноидов сульфаминовой кислотой, показано каталитическое действие мочевины в процессе сульфатирования.

В продолжение работы по сульфатированию тритерпеноидов изучено сульфатирование аллобетулина сульфаминовой кислотой в среде ДМФА и 1,4-диоксана в присутствии мочевины. Реакцию сульфатирования аллобетулина смесью сульфаминовой кислоты и мочевины проводили в температурном диапазоне 70–75 °С. 3-Сульфат аллобетулина выделяли после разбавления реакционной массы водой и последующей её экстракции бутиловым спиртом. После упаривания спиртового экстракта получали аммонийную соль 3-сульфата аллобетулина. Обработав спиртовой экстракт 10 %-ной H_2SO_4 , выделяли кислую форму 3-сульфата аллобетулина, а при обработке 4–5 % раствором KOH или NaOH выделяли, соответственно, в виде калиевой или натриевой соли (рис. 1).

Установлено, что 3-сульфат аллобетулина стабилен в виде натриевой и калиевой солей, а его кислая форма не стабильна, на воздухе постепенно темнеет и разрушается. Состав 3-сульфата аллобетулина, полученного в виде аммонийной соли, кислой формы, калиевой и натриевой соли, подтверждён элементным анализом, а его строение – методами ИК- и ^{13}C ЯМР-спектроскопии.

В ИК-спектре 3-сульфата аллобетулина, в отличие от ИК-спектра аллобетулина (рис. 2), присутствуют сильные полосы поглощения в области 1245–1255 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ и в области 833 cm^{-1} $\nu(\text{COS})$, которые подтверждают наличие сульфатной группы в молекуле 3-сульфата аллобетулина.

^{13}C ЯМР-спектр аллобетулина подробно изучен. Известно, что химический сдвиг у вторичного атома углерода С 3, связанного с гидроксильной группой, наблюдается при 78–79 м.д. [1, 2].

На рис. 3 приведён ^{13}C ЯМР-спектр аллобетулина, а на рис. 4 ^{13}C ЯМР-спектр – 3-сульфата аллобетулина. Анализ ^{13}C ЯМР-спектров исходного аллобетулина и 3-сульфата аллобетулина показал, что после замещения гидроксильной группы на сульфатную химический сдвиг атома

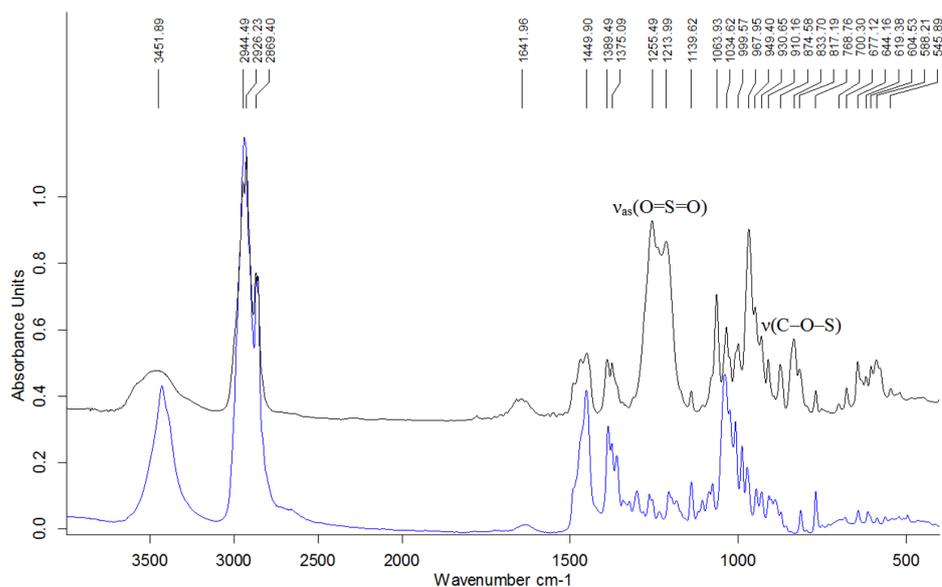
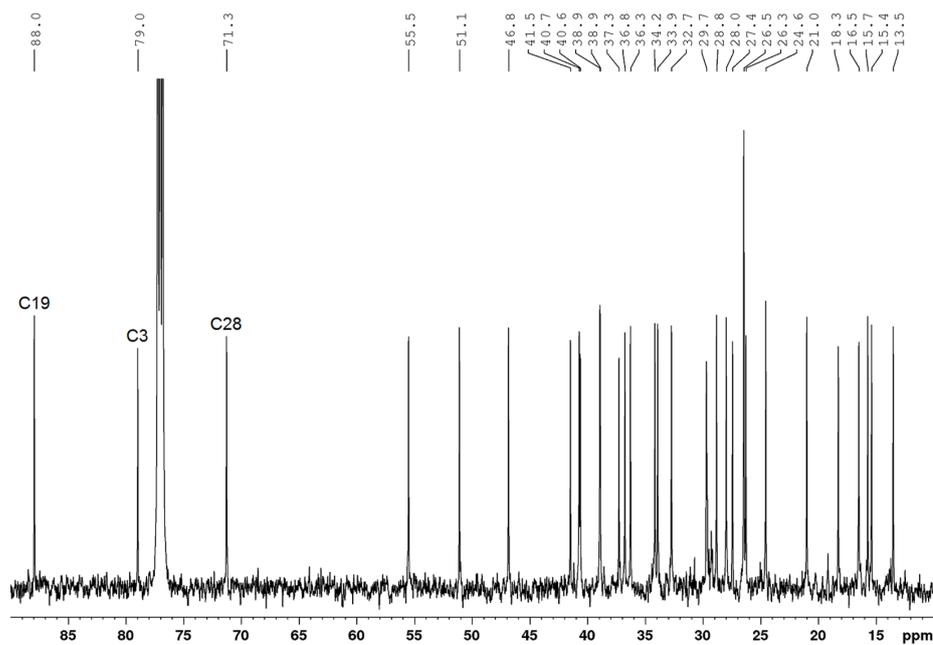
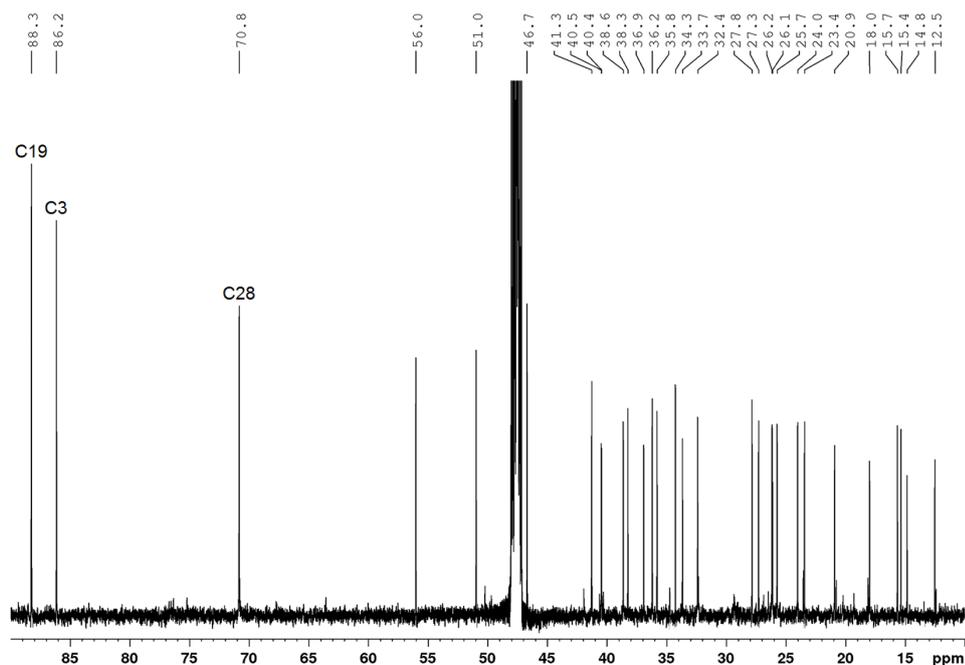


Рис. 2 ИК-спектры аллобетулина (1) и 3-сульфата аллобетулина (2)

Fig. 2. FTIR spectra of allobetulin (1) and allobetulin 3-sulfate (2)

Рис. 3. ^{13}C ЯМР спектр аллобетулинаFig. 3. ^{13}C NMR spectrum of allobetulin

углерода С 3 с 78,97 м.д. полностью сместился в слабое поле к 86.20 м.д. Отсутствие в ^{13}C ЯМР-спектре 3-сульфата аллобетулина в области 78.97 м.д. сигнала атома углерода С 3 указывает на полное замещение гидроксильной группы на сульфатную группу.

Рис. 4. ^{13}C ЯМР-спектр сульфата аллобетулинаFig. 4. ^{13}C NMR spectrum of allobetulin 3-sulfate

Заключение

Разработан новый способ получения биологически активных сульфатов аллобетулина, основанный на этерификации аллобетулина сульфаминовой кислотой в присутствии мочевины в среде N,N -диметилформамида и 1,4-диоксана. Показано, что сульфатирование аллобетулина сульфаминовой кислотой в присутствии мочевины в среде ДМФА или 1,4-диоксана при температуре 70–75 °С протекает за 3–4 часа и приводит к образованию 3-сульфата аллобетулина. Установлено, что природа растворителя не оказывает существенного влияния на выход 3-сульфата аллобетулина. 3-Сульфат аллобетулина получен в виде аммонийной, калиевой и натриевой соли. Преимущества сульфатирования аллобетулина сульфаминовой кислотой заключаются в использовании более доступных и менее агрессивных реагентов. Природа используемых растворителей (ДМФА и 1,4-диоксан) существенно не влияет на выход и ход реакции сульфатирования аллобетулина.

Список литературы / References

- [1] Dehaen W., Mashentseva A. A., Seitembetov T. S. Allobetulin and its derivatives: synthesis and biological activity. *Molecules*, 2011, 16(3), 2443–2466. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules16032443>
- [2] Mamaeva E. A., Kalieva S. S., Tashenov A. K., Bakibaev A. A., Nurpeiis E. E., Zamanova M. K. Synthesis of allobetulin using phenylthiourea. *Chem. Nat. Compd.*, 2017, 53(5), 904–906. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10600-017-2152-7>
- [3] Саяхов Р.Р., Медведева Н.И., Яковлева М.П., Выдрин В.А., Ишмуратова Н.М. Перегруппировка бетулина по Вагнеру-Меервейну в присутствии кислот Льюиса. *Вестник*

БауГУ, 2021, 26(2), 408–413 [Sayakhov R. R., Medvedeva N. I., Yakovleva M. P., Vydrina V. A., Ishmuratova N. M. Wagner-Meerwein rearrangement of betulin in the presence of Lewis acids. *Bulletin of BashSU*, 2021, 26(2), 408–413 (in Rus.)]. DOI: <https://doi.org/10.33184/bulletin-bsu-2021.2.4>

[4] Heller L., Obernauer A., Csuk R. Simple structural modifications confer cytotoxicity to allobetulin. *Bioorg. Med. Chem.*, 2015, 23(13), 3002–3012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2015.05.015>

[5] Соколянская М. П., Медведева Н. И., Флехтер О. Б., Беньковская Г. В., Николенко А. Г., Галин Ф. З. Антифидантная активность аллобетулина и его производных в отношении личинок колорадского жука (*Leptinotarsa decemlineata*). *Агрехимия*, 2005, 12, 48–50 [Sokolyanskaya M. P., Medvedeva N. I., Flekhter O. B., Benkovskaya G. V., Nikolenko A. G., Galin F. Z. Antifeedant activity of allobetulin and its derivatives against Colorado potato beetle (*Leptinotarsa decemlineata*) larvae. *Agricultural Chemistry*, 2005, 12, 48–50 (in Rus.)]

[6] Kazakova O. B., Smirnova I. E., Khusnutdinova E. F., Zhukova O. S., Fetisova L. V., Apryshko G. N., Medvedeva N. I., Yamansarov E. Yu., Baikova I. P., Nguyen T. T., Thu H. D. T. Synthesis and cytotoxicity of allobetulin derivatives. *Russ. J. Bioorg. Chem.*, 2014, 40(5), 558–567. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1068162014050082>

[7] Yakovleva M. P., Sayakhov R. R., Saitov K. M., Medvedeva N. I., Vydrina V. A., Yunusova G. A., Gorshunova R. V., Ishmuratov G. Yu. Synthesis of ibuprofen conjugates with betulin, allobetulin, and betulinic acid. *Chem. Nat. Compd.*, 2022, 58(4), 679–683. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10600-022-03768-w>

[8] Воробьева О. А., Малыгина Д. С., Грубова Е. В., Мельникова Н. Б. Производные бетулина. Биологическая активность и повышение растворимости. *Хим. растит. Сырья*, 2019, 4, 407–430 [Vorobyeva O. A., Malygina D. S., Grubova E. V., Melnikova N. B. Betulin derivatives. Biological activity and solubility improvement. *Chemistry of plant raw materials*, 2019, 4, 407–430. (in Rus.)]. DOI: <https://doi.org/10.14258/jcprm.2019045419>

[9] Bureeva S., Andia-Pravdivy J., Symon A., Bichucher A., Moskaleva V., Popenko V., Shpak A., Shvets V., Kozlov L., Kaplun A. Selective inhibition of the interaction of C1q with immunoglobulins and the classical pathway of complement activation by steroids and triterpenoids sulfates. *Bioorg. Med. Chem.*, 2007, 15(10), 3489–3498. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2007.03.002>

[10] Grishkovets V. I. Synthesis of triterpenoid sulfates using the SO₃-dimethyl sulfoxide complex. *Chem. Nat. Compd.*, 1999, 35(1), 73–74. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02238214>

[11] Патент 2243233 РФ. Каплун А. П., Андия-Правдивый Ю. Э., Буреева С. В., Козлов Л. В., Швец В. И. Производные бетулина как ингибиторы комплемента. Оpubл. 27.12.2004 [Patent 2243233 RU. Kaplun A. P., Andija-Pravdivyj J. E., Bureeva S. V., Kozlov L. V., Shvets V. I. Derivatives of betulin as complement inhibitors. Publ. Date 27.12.2004. (in Rus.)]

[12] Левданский В. А., Левданский А. В., Кузнецов Б. Н. Сульфатирование 3-ацетата бетулина хлорсульфоновой кислотой в диоксане и деметилформамиде. *Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия*, 2012, 5(3), 274–280 [Levdansky V. A., Levdansky A. V., Kuznetsov B. N. Sulphating 3-acetate betulin with chlorosulfonic acid in dioxane and dimethyl formamide. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, 2012, 5(3), 274–280 (in Rus.)].

[13] Левданский В. А., Левданский А. В., Кузнецов Б. Н. Синтез 3-сульфата бетулиновой кислоты сульфатированием в среде диоксана и диметилформамида. *Хим. растит. Сырья*, 2012,

4, 79–83 [Levdansky V.A., Levdansky A.V. Kuznetsov B.N. Synthesis of betulinic acid 3-sulfate by sulfation in dioxane and dimethylformamide medium. *Chemistry of plant raw materials*, 2012, 4, 79–83 (in Rus.)].

[14] Levdanskii V. A., Levdanskii A. V., Kuznetsov B. N. Sulfation of betulin by sulfamic acid in DMF and dioxane. *Chem. Nat. Compd.*, 2014, 50(6), 1029–1031. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10600-014-1152-0>

[15] Levdanskii V. A., Levdanskii A. V., Kuznetsov B. N. Sulfonation of betulinic acid by sulfamic acid. *Chem. Nat. Compd.*, 2015, 51(5), 894–896. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10600-015-1442-1>

[16] Kazachenko A. S., Vasilieva N. Yu., Fetisova O. Yu., Sychev V.V., El'suf'ev E.V., Malyar Yu. N., Issaoui N., Miroshnikova A. V., Borovkova V. S., Kazachenko A. S., Berezhnaya Ya. D., Skripnikov A. M., Zimonin D. V., Ionin V. A. New reactions of betulin with sulfamic acid and ammonium sulfamate in the presence of solid catalysts. *Biomass Conv. Bioref.*, 2024, 14(3), 4245–4256. DOI <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02587-x>

[17] Патент 2540085 РФ. Левданский А. В., Полежаева Н. И., Левданский В. А. Способ получения производных 3-сульфата аллобетулина. Оpubл. 27.01.2015 [Patent 2540085 RU. Levdansky A. V., Polezhaeva N. I., Levdansky V. A. Method of obtaining allobetuline 3-sulfate derivatives. Publ. Date 27.01.2015. (in Rus.)].

[18] Патент 2546118 РФ. Левданский В. А., Васильева Н. Ю., Левданский А. В., Кондрасенко А. А., Кузнецов Б. Н. Способ получения производных 3-сульфата аллобетулина. Оpubл. 10.04.2015 [Patent 2546118 RU. Levdansky V. A., Vasil'eva N. Yu., Levdansky A. V., Kondrasenko A. A., Kuznetsov B. N. Method of obtaining allobetulin 3-sulfate derivatives. Publ. Date 10.04.2015. (in Rus.)].

[19] Патент 2174126 РФ. Кислицын А. Н., Трофимов А. Н. Способ получения аллобетулина. Оpubл. 27.09.2001 [Patent 2174126 RU. Kislitsyn A. N., Trofimov A. N. Method of preparing allobetulin. Publ. Date 27.09.2001. (in Rus.)].

[20] Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с. [Gordon A., Ford R. The chemist's companion. New York: Wiley-Interscience, 1972. 537 p.]

[21] Левданский В. А., Левданский А. В., Кузнецов Б. Н. Сульфатирование бетулина хлорсульфоновой кислотой в диоксане и диметилформамиде. *Хим. растит. сырья*, 2013, 1, 107–111 [Levdansky V. A., Levdansky A. V. Kuznetsov B. N. Sulfation of betulin with chlorosulfonic acid in dimethylformamide and dioxane. *Chemistry of plant raw materials*, 2012, 1, 107–111 (in Rus.)]. DOI: <https://doi.org/10.14258/jcprm.1301107>

[22] Левданский В. А., Левданский А. В. Сульфатирование аллобетулина с использованием комплексов SO₃-диоксан и SO₃-диметилформамид. *Хим. растит. Сырья*, 2013, 4, 115–119 [Levdansky V. A., Levdansky A. V. Sulfation of allobetulin by using the SO₃-dioxane and SO₃-dimethylformamide complexes. *Chemistry of plant raw materials*, 2013, 4, 115–119 (in Rus.)]. DOI: <https://doi.org/10.14258/jcprm.1304115>

EDN: NGBHAY

УДК 547.992.3

Characteristics and Adsorption Properties of Carbon Nanomaterials, Obtained by Self-Propagating High-Temperature Synthesis

Lyudmila S. Kocheva^a, Alexander P. Voznyakovskii^b,
Anatoly P. Karmanov^{*c}, Natalya G. Rachkova^c,
Nikolai I. Bogdanovich^d and Valery A. Demin^e

^a*Institute of Geology Komi SC UB RAS
Syktyvkar, Russian Federation*

^b*Federal State Unitary Enterprise
“S. V. Lebedev Institute of Synthetic Rubber”
St. Peterburg, Russian Federation*

^c*Institute of Biology Komi SC UB RAS
Syktyvkar, Russian Federation*

^d*Northern (Arctic) Federal University
Arkhangelsk, Russian Federation*

^e*Syktyvkar Forest Institute
Syktyvkar, Russian Federation*

Received 26.05.2024, received in revised form 24.07.2024, accepted 01.08.2024

Abstract. The results of the study of carbon nanomaterials (CNM) synthesized by carbonation of lignocellulose biomass under conditions of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) are presented. For the first time, it was proposed to use stems of Sosnovsky hogweed for the production of CNM. The influence of the choice of raw materials and synthesis conditions on the sorption characteristics of the samples was evaluated. It is shown that as a result of carbonization of biopolymers under the conditions of the SHS process, a cardinal transformation of the initial matter occurs, as evidenced by the results of chemical analysis and data obtained by scanning electron microscopy. By the method of low-temperature nitrogen adsorption, the fact of the formation of a developed surface-porous structure, with a specific area two orders of magnitude larger than the surface area of the initial plant biomass, has been established. The main regularities of the processes of adsorption from aqueous media with a low concentration (0.625 µg/ml) of uranium were established. It was found that carbon nanomaterials samples are characterized by a strong retention of U(VI), a significant amount of which (67–70 %) is

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: apk0948@yandex.ru

not desorbed either by water or aqueous solutions of $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ and HCl (1 M). The relationship between the parameters of the surface-porous structure and adsorption-desorption indicators has been established. The obtained results indicated a high innovative potential of CNM.

Keywords: carbon nanomaterials, adsorption, uranium.

Acknowledgments. The work was carried out within the framework of the state assignment of the Institute of Biology № 122040600024–5 (chemical analysis) and of the Institute of Geology (physical and chemical analysis) of the Komi Science Center UB RAS and at the expense of a grant from the Russian Science Foundation № 22–13–00196, <https://rscf.ru/en/project/22–13–00196/> (spectral analysis).

Citation: Kocheva L. S., Voznyakovskii A. P., Karmanov A. P., Rachkova N. G., Bogdanovich N. I., Demin V. A. Characteristics and adsorption properties of carbon nanomaterials, obtained by self-propagating high-temperature synthesis. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, 2024, 17(3), 457–468. EDN: NGBHAY



Характеристика и адсорбционные свойства углеродных наноматериалов, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

**Л. С. Кочева^а, А. П. Возняковский^б, А. П. Карманов^в,
Н. Г. Рачкова^в, Н. И. Богданович^г, В. А. Демин^д**

^а*Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
Российская Федерация, Сыктывкар*

^б*НИИ синтетического каучука им. С. В. Лебедева
Российская Федерация, Санкт-Петербург*

^в*Институт биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
Российская Федерация, Сыктывкар*

^г*Северный (Арктический) федеральный университет
Российская Федерация, Архангельск*

^д*Сыктывкарский лесной институт
Российская Федерация, Сыктывкар*

Аннотация. Представлены результаты исследования углеродных наноматериалов (УНМ), синтезированных карбонизацией растительной биомассы в условиях процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Впервые предложено использовать для производства УНМ стебли борщевика Сосновского. Была проведена оценка влияния условий синтеза на сорбционные характеристики образцов. Показано, что в результате карбонизации биополимеров в условиях процесса СВС происходит кардинальная трансформация

исходной материала, о чем свидетельствуют результаты химического анализа и данные, полученные методами сканирующей электронной микроскопии. Методом низкотемпературной адсорбции азота показано, что карбонизация исходного биосырья (прекурсора) приводит к формированию развитой поверхностно-пористой структуры карбонизированного продукта. При этом величина удельной поверхности полученных порошков нанокристаллов на два порядка превышает площадь поверхности порошков исходной растительной биомассы. Установлены основные закономерности процессов адсорбции урана (VI) из водных сред с низкой концентрацией (0,625 мг/мл). Было обнаружено, что образцы исследуемых углеродных наноматериалов характеризуются прочным удержанием урана, значительное количество которого (67–70 %) не десорбируется ни водой, ни водными растворами $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и HCl (1 М). Установлена взаимосвязь между параметрами поверхностно-пористой структуры и показателями адсорбции-десорбции. Полученные результаты свидетельствуют о высоком инновационном потенциале УНМ.

Ключевые слова: углеродные наноматериалы, адсорбция, уран.

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания Института биологии № 122040600024–5 (химический анализ) и Института геологии (физико-химический анализ) ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, а также за счет гранта Российского научного фонда № 22–13–00196, [https://rscf.ru/en/project/22–13–00196](https://rscf.ru/en/project/22-13-00196) / (спектральный анализ) с использованием оборудования ЦКП «Геонаука» Института геологии и ЦКП «Молекулярная биология» Института биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

Цитирование: Кочева Л. С., Возняковский А. П., Карманов А. П., Рачкова Н. Г., Богданович Н. И., Демин В. А. Характеристика и адсорбционные свойства углеродных наноматериалов, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2024, 17(3). С. 457–468. EDN: NGBHAY

Введение

Загрязнение природных водоемов и почв радионуклидами, в частности ураном, представляет собой серьезную угрозу для здоровья народонаселения всей планеты. Мониторинг концентрации урана в реках и озерах показывает, что его содержание варьируется в пределах от 0,1 до 40 мг/л [1] при ПДК 15 мг/л (ГН 2.1.5.2280 07). В отдельных случаях, например, в озере Грязное (Карелия), содержание этого радионуклида достигает значений 400 мг/л [2]. В результате воздействия ионов уранила в живых организмах развивается окислительный стресс, что приводит к различным заболеваниям внутренних органов человека, импотенции и онкологии [1]. Таким образом, проблема очищения водных сред от ионов урана (VI) требует очень серьезного внимания. Одним из наиболее эффективных способов удаления ионов тяжелых металлов, включая радионуклиды, считается процесс адсорбции. В последние десятилетия было предложено и изучено много различных адсорбционных материалов, таких как цеолиты, металлорганические соединения, гибридные биоматериалы [3]. Тем не менее разработка новых эффективных недорогих адсорбентов, в том числе энтеросорбентов, остается ключевым направлением развития адсорбционных технологий. К примеру, была показана перспективность использования 2D-0D нанокристаллов (фуллеренов, углеродных нанотрубок, графенов и т.д.) в качестве сорбентов радионуклидов [4]. 2D кислородсодержащие углеродные наноматериалы (УНМ) могут быть получены

методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [5]. К достоинствам этого метода относятся малая энергоёмкость и возможность использовать при синтезе в качестве прекурсоров растительные полимеры и отходы лесопереработки. В этом плане особый интерес представляет собой идея по использованию биомассы стеблей борщевика Сосновского, поскольку ее реализация может стать одним из альтернативных подходов для ограничения распространения этого инвазивного растения.

Данная работа посвящена изучению процессов сорбции-десорбции урана U(VI) углеродными наноматериалами, полученными методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из биомассы стеблей борщевика Сосновского.

Экспериментальная часть

Исследования проведены на образцах УНМ, полученных методом СВС из стеблей борщевика (БСБ) *Heracleum Sosnowskyi*, заготовленных в окрестностях г. Сыктывкара. Усредненный компонентный состав БСБ: лигнин по Комарову [6] – 20–22 %, целлюлоза по Кюршнеру [6] – 41–44 %, легкогидролизуемые полисахариды [6, стр. 134] – 21–25 %, трудногидролизуемые полисахариды [6, стр. 134] – 30–35 %, зольность [6, стр. 59] – 3–5 %. Синтез проводили по методу [7] с использованием нитрата аммония и лабораторного реактора емкостью 1 л. Образцы, обозначенные как УНМ-1, УНМ-2, УНМ-3 и УНМ-5, были синтезированы при различном соотношении БСБ-NH₄NO₃ (табл. 1). Образец УНМ-4 был синтезирован из технического лигнина (ЛСК Архангельского ЦБК).

Сорбционные характеристики образцов в отношении U(VI) определяли в статических условиях при комнатной температуре, для чего навески (~1 г) приводили в контакт с растворами нитрата уранила UO₂(NO₃)₂ с концентрациями $0,625 \times 10^{-6}$ г/мл и pH 6,0. Уран в нитрате был представлен природной смесью изотопов. Гидромодуль 1:20. Время экспозиции 24 часа. После контакта с раствором нитрата уранила исследуемые сорбенты отделяли от жидкой фазы фильтрованием. В фильтрате определяли активность радионуклидов, по убыли которых рассчитывали показатель первичной сорбции S (%) урана из водных растворов. Способность образцов удерживать сорбированные радионуклиды оценивали методом последовательных вытяжек. Для этого определяли степень десорбции D (%) в дистиллированной воде (D 1), 1 М растворе ацетата аммония (D 2) и 1 М растворе соляной кислоты (D 3). Показатель прочной адсорбции радионуклида S_F (%) определяли исходя из данных по суммарной десорбции элементов. Уран определяли люминесцентным методом [8, 9].

Определение характеристик поверхностно-пористой структуры адсорбентов проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе удельной поверхности и пористости ASAP 2020 (USA). Удельную площадь поверхности (УПП) и суммарный объём пор (V_Σ) определяли методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ).

Микрофотографии образцов получали на приборе TESCAN Mira-3M с EDX приставкой Oxford instruments X-max (метод СЭМ).

Элементный анализ образцов выполнен с использованием анализатора EA 1110 CHNS-O (CE Instruments).

Рентгенофлуоресцентный анализ образцов проводили на спектрометре Shimadzu XRF-1800 (Япония)

Результаты и обсуждение

Исследуемые образцы углеродных наноматериалов представляют собой черные порошки, состоящие в основном из углерода, азота и кислорода, а также ряда различных примесей, определяемых в составе несгораемого остатка (табл. 1). Если в исходном сырье содержание азота не превышает десятых долей, то в образцах УНМ его содержание достигает нескольких процентов. Данный факт объясняется тем, что азот входит в состав реакционной шихты (нитрат аммония). Количество углерода в образцах УНМ варьируется в интервале 74,6–81,8 %. Как известно, соотношение углерода и кислорода C/O является весьма важным показателем УНМ. В нашем случае этот показатель находится в интервале 5,5–6,9. С этой точки зрения представляет интерес сравнение исследуемых образцов УНМ с оксидами графена GO [10]. Нанюглерод типа GO – это один из первых 2D-УНМ, который достиг стадии промышленного применения. Для этих наноматериалов соотношение C: O колеблется в зависимости от производителя в интервале 2,1–2,9.

Таким образом, образцы, синтезированные СВС-методом, содержат значительно меньшее количество атомов кислорода на один атом углерода, чем оксиды графена. Источником минеральных примесей в составе УНМ являются зольные компоненты, входившие в состав биомассы исходного сырья. Наиболее представительными компонентами являются такие элементы, как калий, кальций и магний. Органические примеси, в том числе токсичные фуранокумарины, присутствовавшие в исходном сырье, в образцах УНМ отсутствуют.

Исследование поверхностно-пористой структуры образцов. Как видно из данных табл. 2, максимальную величину удельной площади поверхности имеет образец УНМ-1. Величина показателя УПП-БЭТ для этого адсорбента составляет 363 м²/г. Общая поверхность формируется, очевидно, как сумма площадей всех структурных элементов поверхности, поэтому закономерно, что препарат УНМ-1 превосходит остальные образцы и по другим пористо-поверхностным характеристикам (V_{Σ} -БЭТ, $V_{\text{мезо}}$, УПП_{мезо}, $V_{\text{микро}}$). Соотнесение этих показателей с показателями сорбции S и S_F позволяет сделать предположение, что поверхность адсорбента в данном случае играет важную роль в процессе сорбции урана. Поэтому необходимо рассмотреть особенности поверхностно-пористой структуры образцов путем анализа изотерм низкотемпературной адсорбции азота.

Таблица 1. Химическая характеристика образцов УНМ

Table 1. Chemical characteristics of UNM samples

| Образец | Соотношение сырье: NH ₄ NO ₃ | Элементный состав, % | | | Химический состав несгораемого остатка*, % | | | | | | | |
|---------|--|----------------------|------|-----|--|------------------|------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------|
| | | C | O | N | CaO | K ₂ O | MgO | P ₂ O ₅ | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | Прочее ** |
| УНМ –1 | 50:50 | 74,6 | 13,6 | 7,9 | 35,6 | 16,7 | 16,7 | 14,4 | 9,8 | 3,7 | 0,76 | 2,34 |
| УНМ –2 | 60:40 | 76,2 | 11,6 | 6,7 | 36,9 | 22,7 | 12,4 | 11,6 | 9,5 | 3,9 | 0,83 | 2,17 |
| УНМ –3 | 70:30 | 81,8 | 11,9 | 3,2 | 34,3 | 29,8 | 8,4 | 9,71 | 10,4 | 4,0 | 1,17 | 2,22 |
| УНМ-4 | 50:50 | 70,9 | 20,9 | 5,2 | 4,9 | 1,9 | 4,8 | 4,9 | 0,7 | 0,3 | 0,62 | 81,88 |
| УНМ –5 | 50:50 | 77,8 | 13,3 | 7,3 | 32,4 | 14,9 | 13,3 | 8,6 | 19,9 | 6,4 | 1,4 | 3,10 |

*Масса несгораемого остатка образцов ~ 17.2±1.1%. **Прочее: Na₂O, MnO, SO₃, ZnO, TiO₂

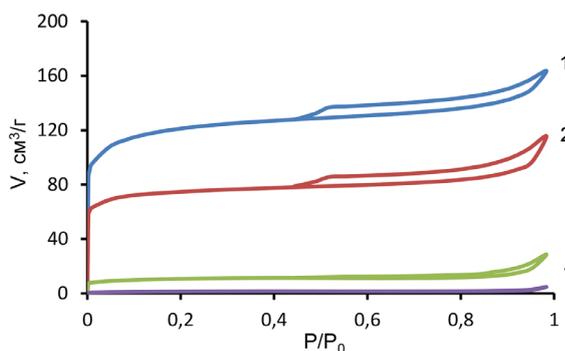


Рис. 1. Изотермы адсорбции азота для образцов: 1 – УНМ-1; 2 – УНМ-2; 3 – УНМ-3; 4 – УНМ-4

Fig. 1. Nitrogen adsorption isotherms for samples: 1 – УНМ-1; 2 – УНМ-2; 3 – УНМ-3; 4 – УНМ-4

На основании анализа формы этих изотерм (рис. 1) можно утверждать, что их следует отнести к типу IV(a) [11]. Следует отметить наличие для всех образцов четко выраженной практически горизонтальной петли гистерезиса типа H4. Кроме того, начальный участок изотермы свидетельствует о протекании интенсивной адсорбции при очень низких относительных давлениях P/P_0 азота. Указанные особенности изотерм показывают, что исследуемые УНМ обладают микропористой структурой, образованной узкими щелевидными супермикропорами; мезопоры представлены в значительно меньшей степени.

Выявленная специфика поверхностно-пористой структуры образцов не может не оказывать влияния на сорбционные процессы с участием урана, склонного к гидратации и комплексообразованию. В связи с этим необходимо количественно оценить взаимосвязь между поверхностными характеристиками и показателями сорбции–десорбции урана. Эта задача будет выполнена в заключительном разделе статьи.

Исследование морфологической структуры образцов методом СЭМ. На рис. 2А представлена микрофотография фрагмента ксилемы стебля борщевика (образец БСБ). Видно, что растительная ткань представляет собой совокупность анизотропных анатомических элементов типа сосудов и трахеид. Клеточные стенки построены из достаточно плотной лигноуглеводной матрицы, в которой имеются поры различной формы и размеров. Как видно из табл. 2, площадь поверхности БСБ составляет всего $2,37 \text{ м}^2/\text{г}$.

В результате СВС-карбонизации происходит трансформация первоначального строения матрицы и формирование новой весьма развитой пористой структуры УНМ. Величина удельной площади поверхности УНМ-1 (рис. 2Б) становится на два порядка больше УПП исходной растительной биомассы. Для образца УНМ-3 (рис. 2В) образуется более плотная структура продукта: (УПП-БЭТ составляет только $33,0 \text{ м}^2/\text{г}$), что обусловлено, возможно, уменьшением нитрата аммония в исходной шихте. Анализ микрофотографий свидетельствует о формировании в ходе процесса двух основных типов структур. Во-первых, это структурные образования, определяемые, по-видимому, анатомическим строением исходной ксилемы растения. Во-вторых, были обнаружены нетривиальные сферические и сфероидные объекты микрометрового масштаба (рис. 2Б, 2В).

Исследования показывают, что размер сферических частиц варьирует в зависимости от выбора условий синтеза. Для образца УНМ-1 диаметр сфер колеблется в пределах 1,1–8,5

мкм. При снижении количества нитрата аммония в реакционной смеси происходит уменьшение размеров частиц. Так, в случае образца УНМ-2 диаметр частиц не превышает 7,5 мкм. Для образца УНМ-3 диаметр частиц еще меньше – от 5 до ~ 0,5 мкм. Важно отметить, что сферические частицы, образующиеся в ходе СВС-синтеза, являются пустотелыми, а толщина сферической оболочки не превышает 200 нм для УНМ-1, 230 нм для УНМ-2 и 300 нм для УНМ-3. Детальный анализ микрофотографий свидетельствует о слоистой структуре как планарных, так и сферических структурных элементов. Возникает вопрос о причинах формирования различ-

Таблица 2. Характеристика поверхностных свойств образцов УНМ

Table 2. Characteristics of surface properties of the CNM samples

| Параметр | УНМ-1 | УНМ-2 | УНМ-3 | УНМ-4 | УНМ-5 | БСБ |
|---|-------|-------|--------|---------|-------|--------|
| УПП-БЭТ, м ² /г | 363 | 221 | 33 | 4.5 | 297 | 2.37 |
| V _Σ -БЭТ, см ³ /г | 0.253 | 0.179 | 0.044 | 0.0072 | 0.208 | 0.0048 |
| УПП _{мезо} , м ² /г | 39.8 | 26.5 | 5.9 | 0.82 | - | 0.99 |
| V _{мезо} , см ³ /г | 0.071 | 0.066 | 0.028 | 0.0055 | - | 0.005 |
| V _{микро} × 10 ³ , см ³ /г | 0.167 | 0.106 | 0.0141 | 0.00136 | 0.142 | 0.0051 |

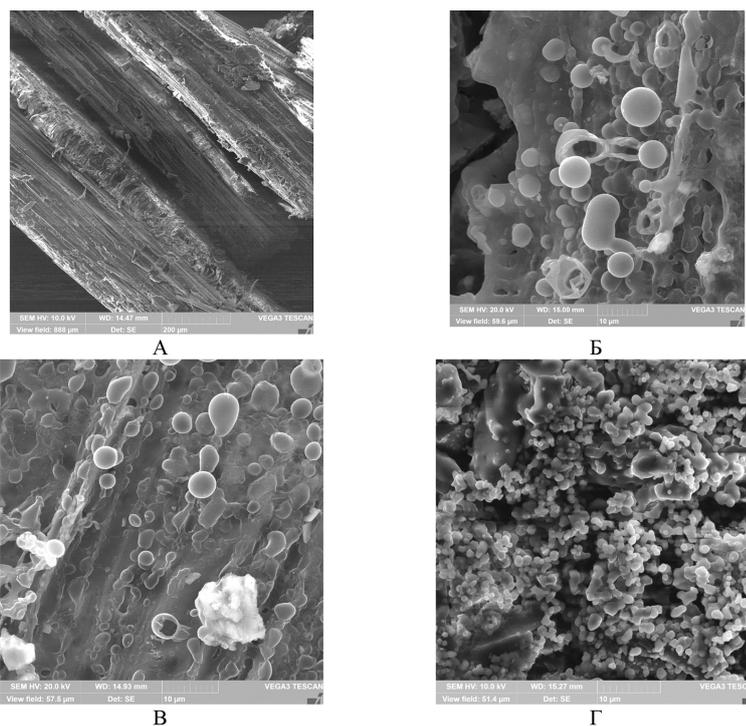


Рис. 2. Микрофотографии образцов: А – ксилема стебля борщевика БСБ; Б – УНМ-1; В – УНМ-3; Г – диоксанлигнин, выделенный из БСБ

Fig. 2. Microphotographs of the samples. А – xylem of the hogweed stem БСБ; Б – УНМ-1; В – УНМ-3; Г – lignin isolated from БСБ

ных микромасштабных морфологических элементов, образующихся при СВС-процессе. Есть предположение, что образование сферических частиц может быть связано с наличием лигнина в составе сырья. Данное предположение подтверждается результатами проведенных нами [9] экспериментов по СВС-синтезу с использованием изолированных биополимеров. Из целлюлозы получены УНМ с анизотропной слоисто-пластинчатой структурой. Напротив, карбонизированные продукты из лигнинов характеризуются глобулярной морфологической структурой, что находится в соответствии с морфологией изолированных природных лигнинов. На рис. 2Г представлена микрофотография лигнина, выделенного из БСБ, на которой четко видны сферические агрегаты макромолекул лигнина. Полученные результаты указывают на возможность получения методом СВС структурно-разнообразных углеродных наноматериалов.

Исследование явлений сорбции–десорбции урана. Как известно, водные среды с высоким содержанием радионуклидов можно дезактивировать различными методами, в том числе методом адсорбции с использованием различных минеральных и органических адсорбентов. Однако, когда речь идет об очистке водных систем с микроконцентрациями природных радионуклидов, тогда эффективность материалов и перспективность их использования, особенно в качестве энтеросорбента, трудно прогнозируема. В этом случае на первом этапе следует определить не только показатель первичной адсорбции S , но и оценить возможность протекания процессов десорбции $U(VI)$ в водных средах различного состава.

На рис. 3 и 4 представлены результаты исследования сорбции–десорбции урана для исследуемых образцов УНМ. Согласно полученным результатам, синтезированные нами УНМ вполне пригодны для использования в качестве адсорбентов для извлечения урана из сильнозагрязненных водных растворов (менее 1 мкг/мл). Наиболее высокой адсорбционной способностью S обладают образцы СВР-1 и СВР-3. Для этих УНМ величина показателя S достигает значений 76,7 и 99,9 % соответственно.

Как правило, сорбционные процессы в условиях низких концентраций адсорбата и ограничений по времени экспозиции не приводят к полному насыщению адсорбента. В связи с этим особое значение приобретает такое качество адсорбента, как способность прочного удерживания радионуклидов в различных средах и условиях. Это особенно важно для энтеросорбентов, поскольку они должны «работать» в изменчивых условиях энтеральной среды в пищеварительных системах желудочно-кишечного тракта (ЖКТ). Экспериментальные данные, приведенные на рис. 3Б, показывают количество (в % от первоначально адсорбированного) вымываемого $U(VI)$ при обработке просто водой (D 1), водным раствором ацетата аммония (D 2) и соляной кислоты (D 3). Результаты ранее проведенных исследований показывают, что многие адсорбенты характеризуются сильной десорбцией даже в дистиллированной воде. В целом образцы УНМ сорбируют уран более прочно, чем например, лигнины или гематиты [12]. Исключением является образец УНМ-3, для которого значительная доля первоначально сорбированного урана также вымывается в условиях метода последовательных обработок. Для УНМ-1 показатели десорбции заметно меньше, чем для других образцов, поэтому в конечном итоге он оказался наиболее эффективным среди исследованных препаратов с показателем необратимой адсорбции S_F , достигающим значения 69,7 %.

Для объективной оценки сорбционной способности того или иного материала необходимо его сравнение с другими известными адсорбентами. Адсорбция $U(VI)$ изучалась в работах [12, 13]. По результатам этих статей можно констатировать, что некоторые из описанных

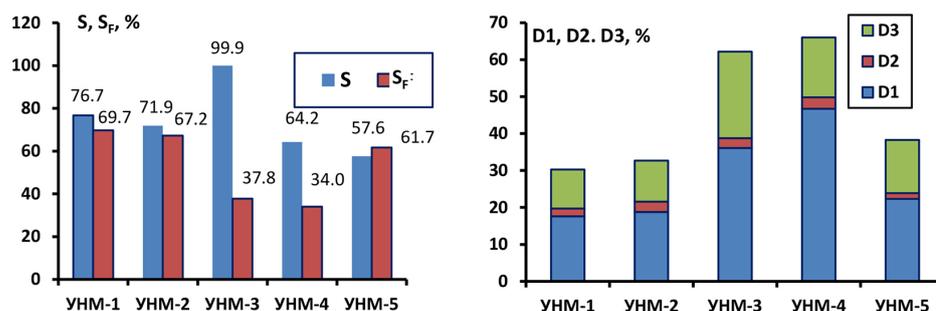


Рис. 3. Показатели адсорбции U(VI) S и S_F, % для различных образцов (А). Показатели десорбции U(VI) при обработке УНМ водой (D 1, %), NH₄NO₃ (D 2, %) и 1M раствором HCl (D 3, %) (Б)

Fig. 3. Adsorption rates of U-238 (S and S_F, %) for various samples (A). Desorption indices U-238 during treatment with water (D 1, %), NH₄NO₃ (D 2, %) and 1M HCl solution (D 3, %) (B)

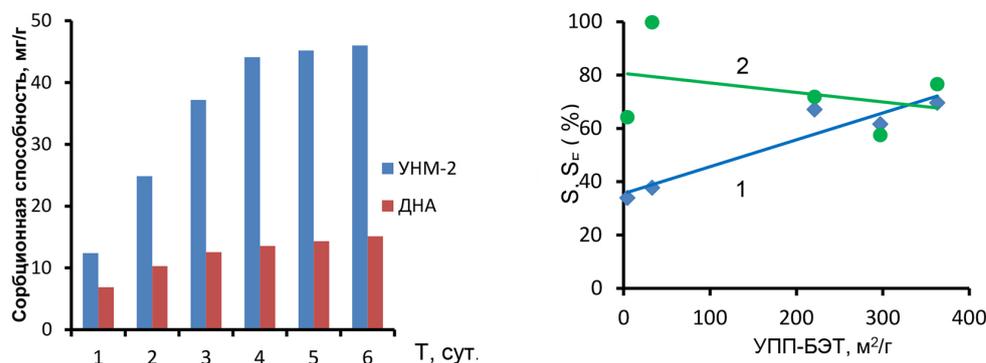


Рис. 4. Сорбционная способность образцов УНМ-2 и детонационного алмаза (ДНА) в зависимости от продолжительности контакта с водным раствором U(VI) с концентрацией 0.646 мкг/мл (А). Зависимости адсорбционной способности S_F (1) и S (2) образцов УНМ от величины SSA-БЭТ (Б)

Fig. 4. Sorption capacity of samples of CNM-2 and detonation diamond (DNA) depending on the duration of contact with an aqueous solution of U(VI) with a concentration of 0.646 μg/ml (A). Dependences of samples CBP adsorption capacity S (1) and S_F (2) on the SSA-BET (B)

в этих работах адсорбентов имеют «врожденные» недостатки. В частности, одни из них обладают низкой сорбционной способностью, а другие характеризуются высокой стоимостью. Так, максимальная сорбционная способность гематита в отношении U(VI) составляла всего 5,6 мг г⁻¹, а сорбционная емкость ферригидрита была еще ниже [13]. В нашем случае, как видно из диаграммы на рис. 4А, максимальная сорбционная способность образца УНМ-2 достигает 46,0 мг/г. Для сравнения приводим также результаты определения сорбционной способности адсорбента на основе детонационных алмазов (ДНА). Образец ДНА был синтезирован путем подрыва заряда из тринитротолуола и гексогена в соотношении 60/40 в водяной оболочке во взрывной камере Альфа-2М объемом 2,14 м³ [14]. Максимальная сорбционная способность ДНА в отношении U(VI) (~15,1 мг/г) существенно ниже образца УНМ-2.

Экспериментальные факты, выявленные при исследовании сорбции U(VI) на образцах УНМ из водных сред, обусловлены сложным поливариантным механизмом взаимодействия ионов урана с активными химическими центрами и поверхностью адсорбентов. Не исключено,

что эта поливариантность может стать тем самым преимуществом, которое позволит найти различные новые области его практического применения. Как показывает анализ данных (рис. 4Б, табл. 3), взаимосвязь между сорбционной способностью S_F в отношении урана и удельной площадью поверхности исследуемых образцов УНМ выражается уравнением $S_F = 35,6 + 0,10 \times (\text{УПП-БЭТ})$ с линейным парным коэффициентом корреляции $R = +0,95$.

Этот результат указывает на наличие весьма тесной взаимосвязи между площадью поверхности УНМ и показателем прочной адсорбции урана S_F . При этом следует обратить внимание на довольно высокий уровень десорбции U(VI) в дистиллированной воде (рис. 3Б). Это говорит о том, что определенная часть урана связана с поверхностью весьма слабыми физическими связями, которые способны разрываться при контакте с водой. Вместе с тем значительная часть урана (61–70%) удерживается наноуглеродными материалами очень прочно, что указывает на то, что в данном случае реализуется механизм хемосорбции. Необходимо обратить внимание на то, что заметная часть урана десорбируется также в водном растворе ацетата аммония (рис. 3Б). Это означает, что сорбция может протекать также и по механизму ионного обмена с кислотными группами.

Все результаты по адсорбционной способности УНМ хорошо согласуются между собой (табл. 3), поскольку значения парных коэффициентов корреляции четко воспроизводятся при выборе любых показателей поверхностно-пористой структуры и показателей сорбции S_F и S . Важно отметить, что поливариантность механизмов адсорбции радионуклидов, имея в виду потенциальную возможность использования этих материалов в качестве энтеросорбентов, следует расценивать как положительное явление, которое может обеспечить эффективную дезактивацию водных сред.

Заключение

Получены новые углеродные наноматериалы, синтезированные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. В качестве исходного сырья использовано расти-

Таблица 3. Коэффициенты линейной корреляции R и среднеквадратичная ошибка σ для уравнений $y=a+bx$, связывающих показатели сорбции урана (VI) S , S_F и показатели поверхностно-пористой структуры УНМ

Table 3. Linear correlation coefficients R and root-mean-square error σ for the equations $y=a+bx$ relating the adsorption capacity parameters S , S_F and capacity of the surface-porous structure УНМ

| Показатели | a | b | R | σ |
|-----------------------------|-------|--------|-------|----------|
| УПП-БЭТ– S_F | 35,6 | 0,10 | 0,95 | 5,84 |
| УПП-БЭТ– S | 80,6 | -0,036 | -0,35 | 25,5 |
| V_{Σ} - БЭТ – S_F | 32,9 | 153,5 | 0,97 | 5,05 |
| БЭТ – S | 80,4 | -45,7 | -0,31 | 29,0 |
| УПП _{meso} – S_F | 33,8 | 1,00 | 0,97 | 5,1 |
| УПП _{meso} – S | 80,2 | -0,11 | -0,13 | 29,4 |
| V_{meso} – S_F | 27,0 | 588,9 | 0,95 | 5,95 |
| V_{meso} – S | 78,1 | 3,0 | -0,01 | 35,7 |
| V_{micro} – S_F | 33,1 | 229,2 | 0,94 | 5,67 |
| V_{micro} – S | -56,9 | 79,3 | 0,21 | 29,4 |

тельное вещество: биомасса борщевика Сосновского, а также технический лигнин. Проведено исследование влияния условий синтеза на свойства и характеристики наноуглеродных материалов. Результаты исследований свидетельствуют о высокой сорбционной способности наноуглеродных адсорбентов в отношении U(VI), растворенного в микроколичествах в нейтральных водных средах. Установлено, что образцы характеризуются весьма прочным удерживанием урана, значительное количество которого не десорбируется ни водой, ни водными растворами $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и HCl (1 М). Полученные в данной работе результаты свидетельствуют о высоком инновационном потенциале 2D углеродных наноматериалов, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Список литературы / References

- [1] Гуськова В.Н. *Уран: Радиационно-гигиеническая характеристика*, Атомиздат, М., 1972, 216 с. [Gus'kova V.N. Uran: Radiacionno-gigienicheskaya harakteristika. Atomizdat, M., 1972, 216 s. (In Rus.)].
- [2] Slukovskii Z. Uranium in Lake Sediments of Humid Zone: A Case Study in the Southeast Fennoscandia (Karelia, Russia). *Water* 2023. Vol. 15(7), P. 1360. <https://doi.org/10.3390/w15071360>
- [3] Sutirman Z. A., Sanagi M. M., Aini W. I. Alginate-based adsorbents for removal of metal ions and radionuclides from aqueous solutions: A review. *International journal of biological macromolecules* 2021, Vol. 174, P. 216–228. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.01.150>
- [4] Moo J. G. S., Khezri B., Webster R. D., Pumera M. Graphene Oxides Prepared by Hummers', Hofmann's, and Staudenmaier's Methods: Dramatic Influences on Heavy-Metal-Ion Adsorption. *ChemPhysChem* 2014. Vol. 15(14), P. 2922–2929. <https://doi.org/10.1002/cphc.201402279>
- [5] Рогачев А. С., Мукасян А. С. *Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетику*, Физматлит, М, 2012, 400 с. [Rogachev A. S. Mukasian A. S. Gorenije dlya sinteza materialov: vvedeniye v strukturnuyu makrokinetiku. Fizmatlit. M. 2012. 400 s. (In Rus.)]
- [6] Оболенская А. В., Щеголев В. П., Аким Г. Л., Аким Э. Л., Коссович Н. Л., Емельянова И. З. *Практические работы по химии древесины и целлюлозы*, Лесная промышленность, М, 1965, 411 с. [Obolenskaya A. V., Shchegolev V. P., Akim G. L., Akim E. L., Kossovich N. L., Emel'yanova I. Z. Prakticheskie raboty po khimii drevesiny i cellyulozy, Lesnaya promyshlennost', M, 1965, 411 s.]
- [7] Savkin D. I., Shchuchkin M. N., Voznyakovskii A. P., Shamanin V. V. RF Patent 2516542 2012.7.
- [8] Dobrolyubskaya T. S. Analytical chemistry of uranium. Nauka, Moscow, 1962.
- [9] Vozniakovskii A., Kidalov S., Vozniakovskii A., Karmanov A., Kocheva L., Rachkova N. Carbon nanomaterials based on plant biopolymers as radionuclides sorbent. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* 2020. Vol. 28(3), P. 238–241. <https://doi.org/10.1080/1536383x.2019>
- [10] Siburian R., Sihotang H., Lumban Raja S., Supeno M., Simanjuntak C. New Route to Synthesize of Graphene Nano Sheets. *Orient. J. Chem.* 2018. Vol. 34(1), P. 182–187. <https://doi.org/10.13005/ojc/340120>.
- [11] Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. S. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry* 2015. Vol. 87, P. 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

[12] Zhao D. L., Wang X. K., Yang S. T., Guo Z. Q., Sheng G. D. Impact of water quality parameters on the sorption of U(VI) onto hematite. *J. Environ. Radioact.* 2012. Vol. 103, P. 20–29. doi.org/10.1016/j.jenvrad.2011.08.010.

[13] Waite T. D., Davis J. A., Payne T. E., Waychunas G. A., Xu N. Uranium(VI) adsorption to ferrihydrite-application of a surface complexation model. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1994. Vol. 58, P. 5465–5478. 10.1016/0016-7037(94)90243-7

[14] Karmanov A. P., Dolmatov V. Y., Kocheva L. S., Rachkova N. G., Bogdanovich N. I., Almazova N. S. Detonation Nanodiamonds as Adsorbents for Uranium and Thorium. *Journal of Superhard Materials* 2021. Vol. 43, P. 203–212. doi.org/10.3103/S 1063457621030059

EDN: ZGKOSZ

УДК 543.635.254

Properties of Xylan-Alginate Composites Reinforced with Ultrasound-Activated Birch Cellulose

Natalya V. Garyntseva^{a, b*}, Elena V. Gnidan^{a, c},

Svetlana A. Novikova^a, Sergey A. Vorob'ev^a,

Valentina S. Borovkova^a, Boris N. Kuznetsov^{a, c}

^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,
Federal Research Center "Krasnoyarsk Science Center SB RAS"*

^b*Krasnoyarsk State Agrarian University*

^c*Siberian Federal University*

Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 09.08.2024, received in revised form 28.08.2024, accepted 30.08.2024

Abstract. For the first time, polysaccharides: cellulose and xylan, isolated from birch wood by peroxide delignification in "acetic acid-water" medium in the presence of catalyst $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, were proposed to be used to obtain polymer composites (films). The initial components: cellulose, xylan, sodium alginate were characterized using the methods of FTIR, GC, GPC, laser diffraction and chemical analysis. It is shown that the introduction of ultrasound-activated birch bark cellulose into the composition of xylan-alginate composites leads to an increase in the strength of the films, an increase in their barrier properties with respect to water vapor, and also reduces the solubility of the films in water.

Keywords: composite materials, xylan, cellulose, birch, sodium alginate, mechanical properties, barrier properties.

Acknowledgements. This work was conducted within the framework of the budget project FWES-2021–0017 for ICCT SB RAS using the equipment of Krasnoyarsk Regional Research Equipment Centre of SB RAS.

The authors are grateful to the staff of M. F. Reshetnev SibSU: M. A. Bayandin, Ph.D., and S. N. Kazitsin, Ph.D., for their assistance in conducting tensile testing of samples.

Citation: Garyntseva N.V., Gnidan E. V., Novikova S. A., Vorob'ev S.A., Borovkova V.S., Kuznetsov B.N. Properties of xylan-alginate composites reinforced with ultrasound-activated birch cellulose. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2024, 17(3), 469–481. EDN: ZGKOSZ



© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: garyntseva@icct.ru

Свойства ксилан-альгинатных композитов, армированных целлюлозой березы, активированной ультразвуком

Н. В. Гарынцева^{а, б}, Е. В. Гнидан^{а, в}, С. А. Новикова^а,
С. А. Воробьев^а, В. С. Боровкова^а, Б. Н. Кузнецов^{а, в}

^аИнститут химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»

^бКрасноярский государственный аграрный университет

^вСибирский федеральный университет

Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Впервые для получения полимерных композиционных материалов (пленок) предложено использовать полисахариды: целлюлозу и ксилан, выделенные из древесины березы методом пероксидной делигнификации в среде «уксусная кислота – вода» в присутствии катализатора $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$. Исходные компоненты: целлюлоза, ксилан, альгинат натрия охарактеризованы с использованием методов ИКС, ГХ, ГПХ, лазерной дифракции и химического анализа. Показано, что введение целлюлозы березы, активированной ультразвуком в состав ксилан-альгинатных композитов, приводит к увеличению прочности пленок, увеличению их барьерных свойств относительно паров воды, а также к уменьшению растворимости пленок в воде.

Ключевые слова: композиционные материалы, ксилан, целлюлоза, береза, альгинат натрия, механические свойства, барьерные свойства.

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания ИХХТ СО РАН проект FWES-2021–0017 с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Авторы выражают благодарность сотрудникам СибГУ им. М. Ф. Решетнева: к.т.н. М. А. Баяндину и к.т.н. С. Н. Казичину за помощь в проведении испытаний образцов на растяжение.

Цитирование: Гарынцева Н. В., Гнидан Е. В., Новикова С. А., Воробьев С. А., Боровкова В. С., Кузнецов Б. Н. Свойства ксилан-альгинатных композитов, армированных целлюлозой березы, активированной ультразвуком. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2024, 17(3). С. 469–481. EDN: ZGKOSZ

Введение

Существующая проблема утилизации пластиковых полимерных материалов, а также истощение ископаемой сырьевой базы актуализируют необходимость разработки и производства биоразлагаемых полимерных материалов из возобновляемого природного сырья. Полисахариды, благодаря биосовместимости, доступности, экологичности, малой токсичности и наличия различных функциональных групп [1], позволяют создавать на их основе широкий спектр композиционных материалов с различными свойствами и областью применения (в качестве упаков-

вочных пленочных покрытий, загустителей, эмульсификаторов и стабилизаторов, для очистки сточных вод, в системах местной доставки лекарств, в биоадгезивных пленках для заживления ран и др. [2]).

Однако применение чистых полисахаридных матриц ограничено из-за плохих механических и барьерных свойств [3]. В частности, альгинат натрия имеет хорошие пленкообразующие свойства, но пленки на его основе обладают недостаточными механическими и барьерными свойствами, что существенно ограничивает их широкое применение в качестве активных упаковочных систем в пищевой промышленности [4].

Улучшение этих свойств возможно путем введения в альгинатную матрицу соответствующих функциональных добавок или композитных наполнителей: пластифицирующих, армирующих и сшивающих, а также путем использования смешанных систем полисахаридов, синергетических эффект взаимодействия которых заметно улучшает свойства полимерного композита [5].

В качестве сшивающих наполнителей в матрице альгинатов чаще всего используют ионы хлорида кальция. Однако, несмотря на свою высокую растворимость, хлорид кальция ограниченно применим в съедобных пленках из-за горького вкуса [6].

Известно применение в композитах в качестве армирующего наполнителя микро- и наноприфибриллированной целлюлозы (МФЦ, НФЦ). МФЦ и НФЦ создают более плотные пленки с лучшими газонепроницаемыми свойствами, благодаря формированию в них сложных путей за счет водородных связей между полимерной матрицей и наноцеллюлозой [7].

Ксилан – основной тип гемицеллюлозы, содержащейся в клеточных стенках растений, состоит из остатков ксилозы, соединенных β -1,4-гликозидными связями [8]. Пленки, сформированные из ксилана, привлекательны тем, что они прозрачны, хорошо защищают от жиров, масел и кислорода и являются биоразлагаемыми [9]. Однако чистый ксилан образует хрупкие, непрочные пленки из-за сильных межмолекулярных сил и недостаточной длины цепи его макромолекулы [10]. Комбинирование ксилана с другими биополимерами, которые легко образуют пленки, является одним из способов решения этой проблемы.

В ИХХТ СО РАН разработан метод пероксидной делигнификации древесины в среде «уксусная кислота – вода» в присутствии различных катализаторов [11]. Данный метод позволяет в одну стадию процесса получать при делигнификации, в частности из древесины березы, качественную целлюлозу с содержанием остаточного лигнина 1–3 % и выделять из отработанного варочного раствора ксилан [12]. Щелочная экстракция, применяемая в промышленности для получения ксилана, сопровождается процессами деацетилирования, что приводит к практически полной его нерастворимости в воде. Ксилан, выделенный в процессе пероксидной делигнификации в среде «уксусная кислота – вода» сохраняет ацетильные группы, что способствует его хорошей растворимости в воде.

Изучению свойств альгинатных пленок с добавлением ксилана и нанонаполнителей посвящено немного работ. В частности, исследовано влияние ксилана, экстрагированного щелочью, альгината натрия, глицерина и нанонаполнителей на механические, термические, барьерные и оптические свойства пленок. Включение наноглины приводит к снижению паропроницаемости и улучшению оптических свойств [13], а введение НФЦ в ксилан-альгинатную матрицу увеличивает прочность на разрыв и снижает паропроницаемость

пленок [14]. В другой работе [15] изучалось влияние включения наноцеллюлозы, фракции водорастворимой и водонерастворимой гемицеллюлозы на матрицу из альгината кальция. Показано, что их совместное действие обеспечивает улучшение механических свойств пленок из альгината кальция, а также хороший газобарьерный эффект. Включение НФЦ в матрицу ксилан-альгината увеличило прочность на разрыв и модуль Юнга пленок, а также уменьшило проницаемость пара через пленки, но не показало существенного влияния на термические свойства пленок [14].

Для выделения целлюлозных волокон и получения микро- и наноцеллюлозы из лигноцеллюлозного сырья обычно требуется несколько обработок, что является энергозатратным [16].

В данной работе были получены и изучены свойства полимерных композиционных материалов (пленок) на основе ксилан-альгинатной матрицы с введением в качестве армирующего наполнителя целлюлозы березы, активированной ультразвуком.

Материалы и методы

Исходное сырье

Целлюлозу и ксилан получали из древесины березы. Для этого использовали древесные опилки (фракция 2,5–5 мм) березы повислой (*Betula pendula*), произрастающей в Красноярском крае. Содержание основных компонентов древесины березы (мас.%): целлюлоза – 46,8; лигнин – 21,7; гемицеллюлозы – 27,3; экстрактивные вещества – 3,5, зола – 0,34. Альгинат натрия был приобретен у ИП Нимченко В. В., произведен в КНР. Методика получения целлюлозы и ксилана из древесины березы, методика активации целлюлозы с использованием метода ультразвуковой кавитации и методика получения ксилан-альгинатных пленок, армированных целлюлозой березы, активированной ультразвуком, подробно описаны в **Дополнительных материалах**.

Анализ исходных веществ и пленок

Химический состав исходной древесины березы и выделенной из нее целлюлозы определяли по общепринятым в химии древесины методикам [17].

ГХ анализ ксилана древесины березы проводили с использованием газового хроматографа VARIAN-450 GC (VarianInc., США) с пламенно-ионизационным детектором, оснащенный капиллярной колонкой VF-624 ms длиной 30 м и внутренним диаметром 0,32 мм.

Молекулярно-массовое распределение ксилана древесины березы и коммерческого альгината натрия было получено с использованием гель-проникающего хроматографа «Agilent 1260 Infinity II M-D GPC/SEC System», оборудованного колонками Agilent PL aquagel-OH Mixed-M для разделения водорастворимых полимеров. Скорость потока элюента 1 мл/мин, объем вводимой пробы – 100 мкл. Температура детектора и колонки 35 °С. Время анализа 60 мин.

Регистрацию ИК-спектров выполняли на ИК-Фурье спектрометре IRTracer-100 (Shimadzu, Япония). Диапазон регистрации ИК-спектра: 4000–630 см⁻¹, разрешение съёмки – 4 см⁻¹, число сканов – 32. Результирующим спектром является разность спектров образца и фона. Обработка спектров проведена с использованием пакета программ OPUS 7.5 (Bruker).

Размер частиц целлюлозы березы, активированной ультразвуком, определен методом лазерной дифракции на приборе Bettersizer S 3 Plus (BettersizeInstruments LTD, Китай).

Толщину пленок определяли как среднее значение, измеренное в 5-ти произвольных местах пленки с помощью механического микрометра. Паропроницаемость пленок определяли согласно ГОСТ 21472–81 «Материалы листовые. Гравиметрический метод определения паропроницаемости». Физико-механические показатели пленок (прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве) определяли по ГОСТ 14236–81 «Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение».

Результаты и обсуждение

Характеристика целлюлозы березы, активированной ультразвуком

Химический состав целлюлозы, полученной из древесины березы с использованием метода пероксидной делигнификации с последующей ультразвуковой активацией, представлен в табл. 1.

Согласно полученным данным, использование метода пероксидной делигнификации древесины березы в среде «уксусная кислота – вода» в присутствии катализатора $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, позволяет в одну стадию процесса (за 4 часа при температуре 100 °С) получить целлюлозу, в которой содержание остаточного лигнина составляет менее 1 мас.%, а количество остаточных гемицеллюлоз, сокристаллизованных с макромолекулами целлюлозы, не более 8 мас.%.

ИК-спектр целлюлозы (рис. S 1) определяется, прежде всего, поглощением гидроксильных групп, присутствующих в каждом глюкопиранозном звене. Образование водородных связей между гидроксильными группами, атомами кислорода глюкозидных звеньев и кислородными мостиками приводит к возникновению ряда стабильных кристаллических надмолекулярных структур, которые чередуются с неупорядоченными областями полимера. Такое многообразие конфигураций молекулы целлюлозы приводит к значительному уширению полос поглощения (п.п.) в ИК-спектрах. Полоса с максимумом 3332 см^{-1} соответствует валентным колебаниям –ОН-групп, связанных водородными связями; п.п. при 2897 см^{-1} – валентным колебаниям –СН-групп метиленовых и метиновых групп целлюлозы. П.п. с максимумом 1731 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связи С=О в карбонильных группах и свидетельствует о наличии остаточных гемицеллюлоз в образце. Полоса $\sim 1640\text{ см}^{-1}$ принадлежит деформационным колебаниям ОН-групп адсорбированной воды. П.п. с максимумом 1427 см^{-1} (полоса кристалличности) относится к ножничным колебаниям метиленовой группы. В области частот $800\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ проявляются валентные колебания С–О, С–С, кольцевых структур, внешние деформационные колебания групп CH_2 , COH , CCO , CCH . П.п. 897 см^{-1}

Таблица 1. Химический состав целлюлозы березы, активированной ультразвуком

Table 1. Chemical composition of birch cellulose activated by ultrasound

| Образец | Содержание, мас.% | | | |
|---|-------------------|--------|---------------|-----------|
| | Целлюлоза | Лигнин | Гемицеллюлозы | Зольность |
| Целлюлоза березы, активированная ультразвуком | 90,7 | < 1 | 8,0 | 0,3 |

(полоса аморфности) характеризует асимметричное колебание кольца в противофазе и колебание атома С1 и четырех окружающих его атомов в спектрах β -гликозидных структур [18]. П.п. $\sim 662 \text{ см}^{-1}$ характеризует деформационные колебания пиранозного кольца.

Отсутствие полос поглощения при 1600 , 1515 и 1460 см^{-1} , характерных для функциональных групп лигнина, свидетельствует о его отсутствии в полученном образце целлюлозы. Данные ИК-спектроскопии хорошо согласуются с данными химического анализа.

Активация полученной из древесины березы целлюлозы была проведена с помощью метода ультразвуковой кавитации. Ультразвуковая кавитация – возникновение в жидкости, облучаемой ультразвуком, пульсирующих и схлопывающихся пузырьков, заполненных паром, газом или их смесью [19]. В результате воздействия ультразвуковой кавитации на суспензию целлюлозы в воде осуществляются следующие процессы: дефибриляция, массо- и теплопередача, гомогенизация и деагломерация. При механическом воздействии акустической кавитации ультразвук может повысить эффективность процесса дефибриляции. При сжатии пузырьков генерируется ультразвуковая энергия ($10\text{--}100 \text{ кДж/моль}$), ускоряя разрушение водородных связей в матрице целлюлозы. Гидродинамические силы также разрушают слабые границы между целлюлозными волокнами микронного размера. В результате микрофибриллы постепенно расщепляются в осевом направлении, что облегчает их распад на более мелкие волокна [20].

Согласно данным, полученным с использованием метода лазерной дифракции (рис. 2), частицы целлюлозы березы, активированные с использованием метода ультразвуковой кавитации, представляют собой волокна с диаметром частиц от 1 до 10 мкм и длиной более 100 мкм .

На рис. 3 представлены фотографии суспензии целлюлозы березы до и после ультразвуковой активации.

Полученная после ультразвуковой активации устойчивая суспензия целлюлозы способствует лучшему смешению компонентов и распределению частиц целлюлозы (армирующего наполнителя) в ксилан-альгинатной матрице композиционного материала (пленки).

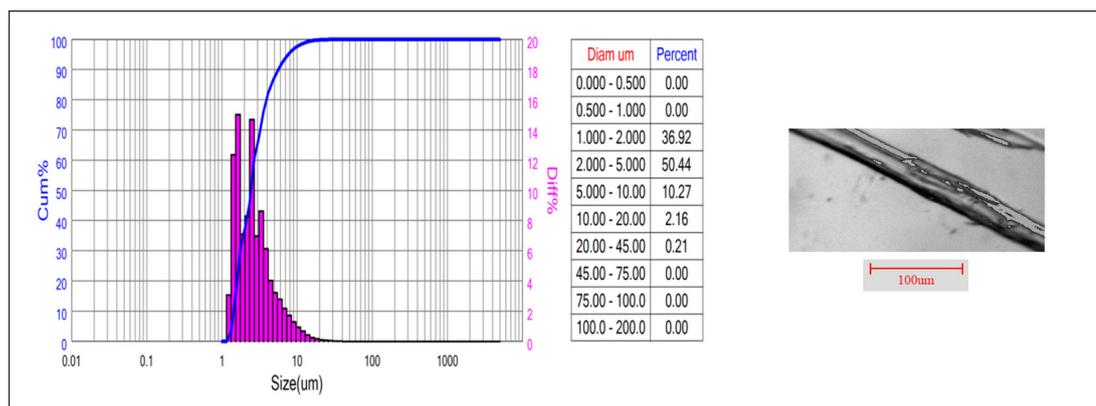


Рис. 2. Распределение по диаметру частиц целлюлозы березы, активированной ультразвуком

Fig. 2. Particle diameter distribution of ultrasound-activated birch wood cellulose

Характеристика ксилана древесины березы

С использованием метода газовой хроматографии было установлено, что ксилан, выделенный из древесины березы, состоит из ксилозы – 88 отн.%, глюкозы – 7,7 отн.% и маннозы – 4,3 отн.%. Галактоза и арабиноза не обнаружены.

В ИК-спектре ксилана (рис. S 4), выделенного из древесины березы, наблюдается полоса поглощения с максимальной интенсивностью при 1042 см^{-1} , которая соответствует C – O валентным колебаниям пиранозного кольца и является характерной для (1→4)- β -ксиланов. Полоса поглощения при 1727 см^{-1} вызвана валентными колебаниями связи C=O и указывает на наличие ацетильных групп в выделенном ксилане древесины березы [21].

Таким образом, метод пероксидной делигнификации древесины в среде «уксусная кислота – вода» позволяет сохранять ацетильные группы, содержащиеся в нативных ксиланах, в отличие от широко применяемого способа получения ксилана с использованием растворов щелочей, при которых происходит процесс деацетилирования. Наличие ацетильных групп в выделенном ксилане древесины березы способствует его хорошему растворению в воде [22], что в последующем облегчает введение такого ксилана в состав композитов при получении пленок.

Ксиланы характеризуются невысокой молекулярной массой (10 000–40 000 г/моль). Согласно данным гель-проникающей хроматографии (рис. S 5), средневесовая (M_w) молекулярная масса ксилана, выделенного из древесины березы методом пероксидной делигнификации в среде «уксусная кислота – вода», составляет 10951 г/моль.

Характеристика альгината натрия

ИК-спектр промышленного альгината натрия, используемого в данном исследовании, представлен на рис. S 6. Отнесение характеристических полос поглощения проведено в соответствии с литературными данными [23]. Полоса поглощения с максимумом 3252 см^{-1} соответствует валентным колебаниям в –ОН-группах, связанных водородной связью. П.п. при 2924 см^{-1} – колебаниям связей в –СН группах. Интенсивные п.п. при 1595 см^{-1} ($\nu(\text{COO})_{\text{asym}}$) и 1409 см^{-1} ($\nu(\text{COO})_{\text{sym}}$) свидетельствуют о присутствии карбоксилат анионов в составе альгината натрия. П.п с максимальной интенсивностью при 1025 см^{-1} соответствует валентным (растягивающим) колебаниям связи C-O в пиранозном кольце.

По данным гель-проникающей хроматографии (рис. S 7), средневесовая (M_w) молекулярная масса промышленного альгината натрия составляет 1035634 г/моль.

Характеристика ксилан-альгинатных пленок, армированных целлюлозой березы, активированной ультразвуком

Фотографии ксилан-альгинатных пленок, содержащих различное количество целлюлозы березы, активированной ультразвуком, представлены на рис. S 8 (а, б, в). В качестве образца сравнения получена ксилан-альгинатная пленка, не содержащая армирующего наполнителя (рис. S 8 г).

Для визуальной оценки качества «видимости через материал» рекомендуется поместить за него контрастный яркий объект, например, со светлым узором на темном фоне [24]. Все полученные пленки прозрачные. Но при введении целлюлозы березы, активированной ульт-

тразвуком, в состав ксилан-альгинатных композитов (пленок) увеличивается их мутность, что может быть вызвано рассеянием света на частицах целлюлозы. Визуальная мутность пленок повышается с увеличением содержания целлюлозы березы, активированной ультразвуком в композитах (пленках).

При увеличении содержания целлюлозы березы, активированной ультразвуком, в составе пленок отмечена более высокая видимая шероховатость, плотность и толщина пленок (рис. S 9).

В отличие от ксилан-альгинатной пленки, поверхность пленок, полученных с добавлением активированной целлюлозы березы, обращенная к лотку во время сушки значительно более гладкая, по сравнению с поверхностью, обращенной к воздуху во время сушки. Все полученные пленки достаточно гибкие, хорошо складываются и скручиваются. Отмечено, однако, что ксилан-альгинатная пленка обладает большей адгезией и аутогезией. Пленки (композиты), в составе которых присутствует целлюлоза березы, активированная ультразвуком, к рукам не липнут, с ними легче и удобней работать.

ИК-спектры ксилан-альгинатных пленок, армированные различным количеством активированной целлюлозы березы, полностью идентичны между собой (рис. 10).

На ИК-спектрах плёнок присутствует широкая полоса поглощения (П.п.) с максимумом 3271 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям ОН-групп ν_{OH} ; полоса заметно сдвинута в сторону меньших волновых чисел, что указывает на возможность взаимодействия полимеров посредством водородной связи.

П.п. с максимумами 2925 , 2888 и 2857 см^{-1} принадлежат валентным колебаниям СН-групп $\nu_{\text{C-H}}$, большая часть из которых соответствует метиленовым группам $-\text{CH}_2-$. П.п. с максимумом 1732 см^{-1} относится к валентным колебаниям карбонильных групп $\nu_{\text{C=O}}$. Две п.п. с максимумами 1602 и 1316 см^{-1} принадлежат асимметричным и симметричным валентным колебаниям $\nu_{\text{C-O}}$

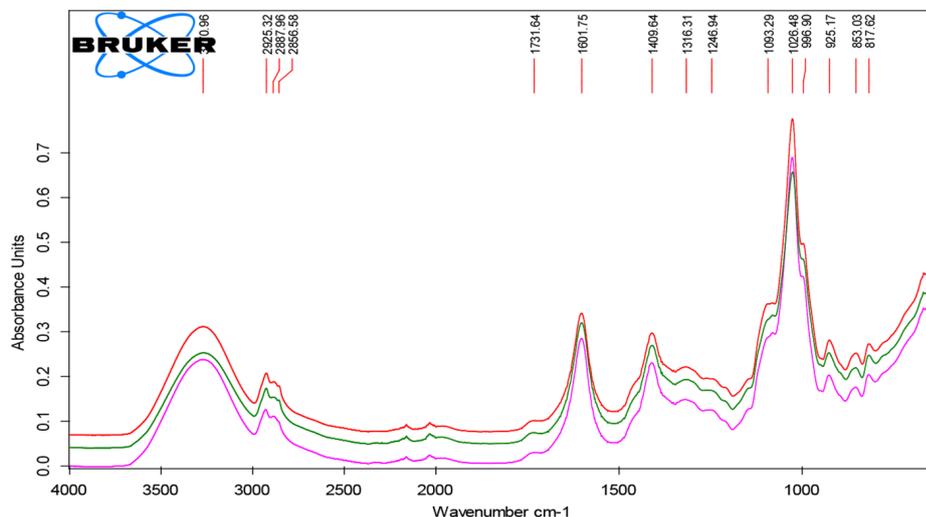


Рис. 10. ИК-спектры образцов ксилан-альгинатных пленок, армированных различным количеством целлюлозы березы, активированной ультразвуком

Fig. 10. FTIR spectra of the samples of xylan-alginate films reinforced with different amounts of ultrasound-activated birch cellulose

в составе COO⁻. П.п. с максимумом 1247 см⁻¹ относится к валентным колебаниям сложноэфирной группировки состава COOR.

Механические свойства ксилан-альгинатных пленок, армированных целлюлозой березы, активированной ультразвуком

Одним из перспективных направлений использования полимерных композиционных материалов (пленок) на основе природных полисахаридов является упаковка пищевых продуктов. Упаковка должна защищать содержимое от внешних воздействий и это определяется механическими свойствами материала. Упаковочные материалы (пленки, пакеты) должны сохранять структурную целостность во время транспортировки, хранения и обработки продукта [14]. Согласно ГОСТ Р 57432–2017 «Упаковка. Пленки из биоразлагаемого материала» нормируются следующие физико-механические показатели: прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, удельное поверхностное электрическое сопротивление, паропроницаемость, проницаемость кислорода. В табл. 2 приведены значения данных показателей для исследуемых образцов пленок (полимерных композиционных материалов).

Ксилан-альгинатная пленка имеет высокое значение относительного удлинения при разрыве – 30 %, а также обладает хорошей прочностью при растяжении – 32 МПа. Введение в качестве армирующего компонента активированной целлюлозы березы приводит к значительному увеличению прочности полученных полимерных композиционных материалов (пленок). Увеличение содержания активированной целлюлозы березы в композиции с 10 до 30 % приводит к увеличению прочности пленки в 1,2–1,8 раза. Однако «жесткие» волокна целлюлозы оказывают негативное влияние на эластичность пленок. Относительное удлинение при разрыве уменьшается при увеличении количества активированной целлюлозы в составе композита. Тем не менее пленка, содержащая 30 % активированной целлюлозы березы и имеющая минимальное значение относительного удлинения (15 %), превышает нормируемое ГОСТ Р 57432–2017 значение данного показателя в 3 раза.

Одним из важных требований к упаковочным материалам для пищевых продуктов является обеспечение барьера между внешней средой и продуктом питания. В идеале упаковочный

Таблица 2. Физико-механические показатели ксилан-альгинатных пленок, армированных различным количеством целлюлозы березы, активированной ультразвуком

Table 2. Physical and mechanical properties of xylan-alginate films reinforced with different amounts of ultrasound-activated birch cellulose

| Наименование показателя | Количество целлюлозы березы, активированной ультразвуком в составе пленки | | | | ГОСТ Р 57432–2017 |
|--|---|------|------|------|-------------------|
| | 0 % | 10 % | 20 % | 30 % | |
| прочность при растяжении в продольном направлении, МПа | 32 | 38 | 56 | 48 | не менее 14 |
| относительное удлинение при разрыве, % | 30 | 22 | 19 | 15 | не менее 5 |
| паропроницаемость, г/м ² сут | 198 | 175 | 148 | 120 | не более 300 |

материал должен защищать пищевые продукты от воздействия кислорода, водяного пара, жира, масел [25]. Паропроницаемость особенно важна из-за критической роли, которую адсорбированная влага оказывает на срок хранения продуктов. Значения паропроницаемости ксилан-альгинатных пленок, содержащих различное количество активированной целлюлозы березы, приведены в табл. 2. Паропроницаемость пленок уменьшается по мере увеличения содержания активированной целлюлозы березы в ксилан-альгинатной матрице. Паропроницаемость пленки, не содержащей наполнителя, составляет 198 г/см²сут, в то время как у ксилан-альгинатной пленки, содержащей 30 % активированной целлюлозы березы, величина паропроницаемости составляет 120 г/см²сут. Таким образом, введение в качестве наполнителя целлюлозы березы, активированной ультразвуком, в состав ксилан-альгинатной матрицы увеличивает барьерные свойства полимерных композиционных материалов (пленок) относительно паров воды.

Такой эффект описан в работе [14] и может быть связан с образованием сетчатой структуры из волокон целлюлозы (рис. S 11). Эта сетчатая структура фибрилл активированной целлюлозы березы создает более сложный путь для молекул воды, таким способом уменьшая их количество, проходящих через пленку. Кроме того, сама целлюлоза является гидрофобным веществом, а согласно исследованиям [26] кристаллические области целлюлозы являются непроницаемыми для водяного пара.

Растворимость полимерных композиционных материалов (пленок) в воде – важный показатель. С одной стороны, при использовании пленок в качестве упаковочных материалов может потребоваться их хорошая стабильность в водной среде (нерастворимость в воде), с другой – для получения съедобных пленок и растворимых пищевых пакетов высокая растворимость в воде является желательным свойством. В табл. 3 приведены данные по растворимости ксилан-альгинатных пленок, армированных различным количеством активированной целлюлозы березы.

Таблица 3. Растворимость ксилан-альгинатных пленок, армированных различным количеством целлюлозы березы, активированной ультразвуком

Table 3. Solubility of xylan-alginate films reinforced with different amounts of ultrasound-activated birch cellulose

| Наименование показателя | Количество целлюлозы березы, активированной ультразвуком в составе пленки | | | |
|-------------------------|---|------|------|------|
| | 0 % | 10 % | 20 % | 30 % |
| Растворимость, % | 96,6 | 80,5 | 64,9 | 62,8 |

Ксилан-альгинатная пленка, не содержащая активированной целлюлозы березы, показала очень высокую растворимость (96,6 %), что является следствием хорошей растворимости как альгината натрия, так и ксилана березы в воде. При увеличении количества активированной целлюлозы березы в составе пленок их растворимость в воде неуклонно снижается. Это может быть связано как с нерастворимостью чистой целлюлозы в воде, так и с увеличением количества водородных связей между макромолекулами активированной целлюлозы березы и ксилан-альгинатной матрицей (о чем свидетельствуют данные ИК-спектроскопии, рис. 10).

Заключение

Впервые для получения полимерных композиционных материалов (пленок) предложено использовать полисахариды: целлюлозу и ксилан, выделенные из древесины березы методом пероксидной делигнификации в среде «уксусная кислота – вода» в присутствии катализатора $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$. Для активации волокон целлюлозы проведена обработка её водной суспензии методом ультразвуковой кавитации. Получены полимерные композиционные материалы (пленки), содержащие в качестве армирующего агента 10, 20 и 30 % целлюлозы березы, активированной ультразвуком.

Показано, что введение активированной целлюлозы березы в состав ксилан-альгинатной матрицы приводит к увеличению прочности пленок (в 1,2–1,8 раза), увеличивает их барьерные свойства относительно паров воды и уменьшает растворимость в воде. Паропроницаемость полимерного композиционного материала (пленки), содержащего 20 мас.% активированной целлюлозы березы, снижается на 25 %, растворимость на 32 %, по сравнению с контрольным образцом – пленкой, не содержащей в качестве армирующего наполнителя целлюлозы березы, активированной ультразвуком.

Вклад соавторов

Н. В. Гарынцева, Е. В. Гнидан, Б. Н. Кузнецов – обзор научной литературы, постановка задачи, получение исходных веществ и композиционных материалов, обобщение и анализ полученных данных, химический анализ, физико-химический анализ пленок, написание текста статьи.

С. А. Новикова – выполнение анализа образцов методом ИК-спектроскопии, интерпретация ИК-спектров.

С. А. Воробьев – выполнение анализа образцов методом лазерной дифракции.

В. С. Боровкова – выполнение анализа образцов методом гель-проникающей хроматографии.

Дополнительные материалы



Список литературы / References

[1] Nur Thohiroh Md Bukhari, Nurul Fazita Mohammad Rawi, Nur Adilah Abu Hassan et. al. Seaweed polysaccharide nanocomposite films: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2023, 245, 125486.

[2] Priya S., Choudhari M., Tomar Ya., Desai V.M. et. al Exploring polysaccharide-based bio-adhesive topical film as a potential platform for wound dressing application: A review. *Carbohydrate Polymers*. 2024, 327, 121655.

[3] Shi J., Zhang R., Liu X., Zhang Y. et. al. Advances in multifunctional biomass-derived nanocomposite films for active and sustainable food packaging. *Carbohydrate Polymers*. 2023, 301. Part B, 120323.

- [4] Dou L., Li B., Zhang K., Chu X. et. al. Physical properties and antioxidant activity of gelatin-sodium alginate edible films with tea polyphenols. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2018, 118, 1377–1383.
- [5] Yapeng Fang. Mixed hydrocolloid systems. In *Handbook of Hydrocolloids (Third Edition)*. Editor(s): Glyn O. Phillips, Peter A. Williams. Wood head Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition, Wood head Publishing. 2020. P. 125–155.
- [6] Senturk Parreidt T., Müller K., Schmid M. Alginate-Based Edible Films and Coatings for Food Packaging Applications. *Foods*. 2018, 7(10). P. 170.
- [7] Ferrer A., Pal L., Hubbe M., Nanocellulose in packaging: Advances in barrier layer technologies. *Industrial Crops and Products*. 2017, 95, 574–582.
- [8] Bao Y., Zhang H., Luan Q., Zheng M. et. al. Fabrication of cellulose nanowhiskers reinforced chitosan-xylannanocomposite films with antibacterial and antioxidant activities. *Carbohydrate Polymers*. 2018, 184, 66–73.
- [9] Yang Y.-C., Mei X.-W., Hu Y.-J., Su L.-Y. et. al. Fabrication of antimicrobial composite films based on xylan from pulping process for food packaging. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2019, 134, 122–130.
- [10] Zhang X., Liu C., Zhang A, Sun R. Synergistic effects of graft polymerization and polymer blending on the flexibility of xylan-based films. *Carbohydrate Polymers* 2018. Vol. 181, P. 1128–1135.
- [11] Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Tarabanko V.E. et. al. Processes of catalytic oxidation for the production of chemicals from softwood biomass. *Catalysis Today*. 2020, 375, 132–144.
- [12] Garyntseva N.V., Sudakova I.G., Kondrasenko A.A., Skripnikov A.M. et. al. Composition of Products of Birch Wood Delignification by Hydrogen Peroxide in the Medium “Acetic Acid – Water – Catalyst TiO₂”. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2015, 8(3), 450–464 (In Rus.)
- [13] Naidu D.S., John M.J. Effect of Clay Nanofillers on the Mechanical and Water Vapor Permeability Properties of Xylan-Alginate Films. *Polymers*. 2020, 12(10), 2279.
- [14] Naidu D.S., John M.J. Cellulose nanofibrils reinforced xylan-alginate composites: Mechanical, thermal and barrier properties. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2021, 179, 448–456.
- [15] Chen Z., Li P., Ji Q., Xing Ya. et al. All-polysaccharide composite films based on calcium alginate reinforced synergistically by multidimensional cellulose and hemicellulose fractionated from corn husks. *Materials Today Communications*. 2023, 34, 105090.
- [16] Ventura-Cruz S., Tecante A. Nanocellulose and microcrystalline cellulose from agricultural waste: Review on isolation and application as reinforcement in polymeric matrices. *Food hydrocolloids*. 2021, 118, 106771.
- [17] Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. *Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы*. М.: Экология. 1991, 319 с. [Obolenskaya A.V., Elnitskaya Z.P., Leonovich A.A. *Laboratory works on the chemistry of wood and cellulose*. Moscow: Ecology. 1991, 319 p. (In Rus.)]
- [18] Fan M., Dai D., Huang B. Fourier transform infrared spectroscopy for natural fibres. In: Salih S (ed) *International Conference on Innovative Technologies (IN-TECH 2012)*, Rejeka, Croatia, 2012, 45–68.

- [19] Ashokkumar M., Lee J., Kentish S., Grieser F. Bubbles in an acoustic field: an overview. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2007, 14, 470–475.
- [20] Hoo D.Y., Low Z. L., Low D. Y.S. et al. Ultrasonic cavitation: An effective cleaner and greener intensification technology in the extraction and surface modification of nanocellulose. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2022, 90, 106176.
- [21] Buslov D.K., Kaputski F.N., Sushko N.I. Infrared spectroscopic analysis of the structure of xylans. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2009, 76 (6), 801–805.
- [22] Garyntseva N.V., Levdansky V.A., Kondrasenko A.A., Skripnikov A.M., Kuznetsov B.N. Isolation and characterization of hemicelluloses polysaccharides of scots pine wood. (*Pinus Sylvestris*). *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya [Chemistry of plant raw materials]*. 2022, 4, 49–59 (In Rus.)
- [23] Marcin N., Thesnor, V., Duvauchelle V., Ponce-Mora A. et al. Characterization of Alginates of Sargassum from the Archipelago of Guadeloupe. *Separations*. 2024, 11(8), 226.
- [24] Контроль качества прозрачных материалов. *BYK Additives & Instruments*. <https://qualicont.ru/doc/byk-transparent.pdf>
- [25] Nestic A.R., Seslija S.I. The influence of nanofillers on physical–chemical properties of polysaccharide-based film intended for food packaging. In: A. M. Grumezescu (Ed.), *Food Packaging*, Academic Press, 2017, 637–697.
- [26] Oun A. A., Rhim J. W. Isolation of cellulose nanocrystals from grain straws and their use for the preparation of carboxymethyl cellulose-based nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*. 2016, 150, 187–200.

EDN: YMMNEV

УДК 661.74, 547–326

Reaction of Esters with Thionyl Chloride Catalyzed by Zinc Halides

Anatoly N. Boyandin^{a, b*}, Eugenia N. Tyulkina^a,
Anna A. Sukhanova^a and Natalya L. Ertiletskaya^a

^a*Reshetnev Siberian State University of Science and Technology*

^b*Institute of Biophysics SB RAS*

FRC “Krasnoyarsk Science Center of the SB RAS”

Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 09.02.2024, received in revised form 15.08.2024, accepted 28.08.2024

Abstract. The ability of esters of primary and secondary alcohols butyl acetate and L-menthyl acetate (2-isopropyl-5-methylcyclohexyl acetate) to interact with thionyl chloride in the presence of zinc halides (chloride or bromide) was studied. 1-chlorobutane with a minor admixture of 2-chlorobutane (less than 3.6 %) was the main product of the reactions of butyl acetate. For L-menthyl acetate, the main product was 2-chloro-1-isopropyl-4-methylcyclohexane with minor impurities mainly represented by 1-isopropyl-4-methylcyclohexene and other six-membered unsaturated hydrocarbons. When ZnBr₂ used as a catalyst, impurities of bromo-substituted hydrocarbons were found in the reaction products, which demonstrates the possibility of halogen atoms exchange between zinc halide and the resulting organic products of the reaction.

Keywords: esters, thionyl chloride, haloalkanes, zinc, catalyst.

Acknowledgements. This research was carried out within the state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation for the implementation of the project No. FEFE-2024–0027.

Citation: Boyandin A. N., Tyulkina E. N., Sukhanova A. A., Ertiletskaya N. L. Reaction of esters with thionyl chloride catalyzed by zinc halides. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, 2024, 17(3), 482–490. EDN: YMMNEV



© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: boyandin@biopolymer.pro

Взаимодействие сложных эфиров с хлористым тиониллом, катализируемое галогенидами цинка

А. Н. Бояндин^{а, б}, Е. Н. Тюлькина^а,
А. А. Суханова^а, Н. Л. Ертылецкая^а

^аСибирский государственный университет науки
и технологии имени академика М. Ф. Решетнева

^бИнститут биофизики СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»

Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Исследована способность сложных эфиров первичного и вторичного спиртов – бутилацетата и L-ментилацетата (2-изопропил-5-метилциклогексилацетата), взаимодействовать с тионилхлоридом в присутствии галогенидов (хлорида или бромида) цинка. В качестве основного продукта реакции бутилацетата идентифицирован 1-хлорбутан, с минорной примесью (не превышающей 3.6 %) 2-хлорбутана. Для L-ментилацетата основным продуктом являлся 2-хлор-1-изопропил-4-метилциклогексан; минорные примеси в основном представляли собой 4-метил-1-изопропилциклогексен и другие непредельные углеводороды с шестичленным циклом. При использовании в качестве катализатора $ZnBr_2$ в продуктах реакции обнаружены примеси бромзамещенных углеводородов, что показывает возможность обмена атомами галогенов между галогенидом цинка и образующимися органическими продуктами реакции.

Ключевые слова: сложные эфиры, тионилхлорид, алкилгалогениды, цинк, катализатор.

Благодарность. Данное исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на реализацию проекта № FEFE-2024–0027.

Цитирование: Бояндин А. Н., Тюлькина Е. Н., Суханова А. А., Ертылецкая Н. Л. Взаимодействие сложных эфиров с хлористым тиониллом, катализируемое галогенидами цинка. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2024, 17(3). С. 482–490. EDN: YMMNEV

Introduction

Thionyl chloride is widely used for the synthesis of alkyl and acyl chlorides from alcohols [1] and carboxylic acids [2], respectively. In addition, it is known that they are able to react with benzyl alcohol esters [3] as well as tertiary alcohols [4], and in the latest studies the authors note the absence of interaction between $SOCl_2$ and primary and secondary alcohols. However, a particular reaction for obtaining 4-chlorobutyl chloride from γ -butyrolactone in the presence of zinc chloride is known [5]. It was also found that placing a mixture of thionyl chloride with ethyl acetate in a zinc container after some time results in an exothermic uncontrolled reaction with extensive emission of gas and with the formation of ethyl chloride, sulfur dioxide, acetyl chloride, and elemental sulfur [6]. This allowed to

suggest that zinc compounds are able to catalyze the reaction of thionyl chloride with a wider range of esters than only benzyl and tertiary esters. A previous study [7] showed that treatment of a chloroform solution of poly-3-hydroxybutyrate with thionyl chloride in the presence of zinc chloride resulted in the oligomerization of this polyester associated with formation of chloroalkyl and chloroacyl groups at the ends of the polymer chain. Meanwhile, the reaction rate under the specified conditions was quite low that allowed to obtain only oligomers with a minimum weight-average molecular weight of 16.7 kDa. In this study, the ability of primary and secondary alcohol esters (butyl acetate and L-menthyl acetate) to react with thionyl chloride in the presence of zinc halides (chloride and bromide) was studied. Since the proposed reaction affects the carbon backbone of the alcohol, but not that of the acid, it was decided to focus on studying the behavior of the alcohol part of the ester in the course of the reaction. As the compounds of interest, we chose acetates as they represent esters with the least complex acid residue. Butyl acetate was chosen as an ester of a relatively simple primary alcohol allowing feasible rearrangements of the carbon backbone. L-menthyl acetate was chosen as a derivative of the relatively complex secondary alcohol L-menthol to assess the feasibility of the reaction proceeding through the elimination mechanism, including migration of unsaturated bonds. Taking into account previous study and the identified relatively low reaction rate under these conditions, the experiments were carried out over 4 days.

Experimental

Materials

Reagents of the following manufacturers were used: Natural L-menthyl acetate ((1R,2S,5R)-5-Methyl-2-(propan-2-yl)cyclohexyl acetate, $\geq 98\%$, FCC, FG) – Sigma-Aldrich, Saint Louis, MO, USA; butyl acetate (chemically pure, 99.5 %), chloroform (extra pure, 99.8 %), hexane (extra pure, 99.5 %), 1,4-dioxane (chemically pure, 99.5 %) – EKOS-1, Russia; thionyl chloride (reagent grade, 97 %), anhydrous zinc chloride (reagent grade, $\geq 98\%$), anhydrous zinc bromide (reagent grade, $\geq 98\%$) – Acros Organics, India; pyridine (p.a. 99 %) – Chemsolute.

The experiment in a chloroform solution

0.005 mol (1.08 ml or approx. 0.992 g) of L-menthyl acetate (MA) (198.3 g/mol, 0.92 g/cm³) was placed in a 50 ml Erlenmeyer flask and 20 ml of chloroform, 0.0005 mol of anhydrous zinc chloride (68.1 mg; 136.3 g/mol) or zinc bromide (112.6 mg; 225.2 g/mol), and 0.02 mol of thionyl chloride (1.45 ml, 119.0 g/mol, 1.64 g/cm³) were added. Thus, the MA: SOCl₂: catalyst ratio was 10:40:1. The resulting mixture was stirred on a magnetic stirrer at 45–55 °C for four days. In the control no catalyst was added and the sample was stirred under the same conditions. Afterwards, the solvent, the remaining thionyl chloride and acetyl chloride were distilled off on a rotary evaporator at 40 °C and 100 mbar pressure. The resulting residue was redissolved in 10 ml of hexane, filtered through PTFE filters with a pore size of 0.45 μm , and evaporation was repeated in the same conditions.

The experiment in pure thionyl chloride

The experiment in pure thionyl chloride was carried out with butyl acetate (BA) and L-menthyl acetate with a higher content of thionyl chloride and catalyst (ester: SOCl₂: catalyst ratio was 10:50:2) using 30 ml vials and without stirring. The following were added to the vials: 1 mmol of catalyst (136.2

mg of ZnCl_2 or 225.2 mg of ZnBr_2); 5 mmol of BA (658 μl ; 116.2 g/mol, 0.882 g/cm³) or MA (1.08 ml); 25 mmol (1.81 ml) of thionyl chloride. The catalysts were added in a dry form or as a 2 ml of dioxane solution (0.5 mmol/ml). To prepare dioxane solution, 10 mmol of ZnCl_2 (1.362 g) or ZnBr_2 (2.252 g) were dissolved in 20 ml of dioxane at 80 °C. Additional 20 μl of pyridine were supplemented to half of the vials. Mixtures of esters with thionyl chloride without addition of a catalyst served as control samples. However, as for the experimental samples, some control samples were also supplemented with 2 ml of dioxane, 20 μl of pyridine, or dioxane and pyridine together. After the end of the experiment, 10 ml of hexane was added to each sample. The resulting mixtures were filtered through PTFE syringe filters with a 0.45 μm pore size and concentrated by evaporation of hexane, thionyl chloride, acetyl chloride, and dioxane using rotary evaporator at 45 °C and a 100 mbar pressure.

GC–MS analysis

10 μL of each sample was dissolved in 990 μL of chemical grade hexane. The analysis was carried out using Agilent 6890N gas chromatograph with Agilent 5975C mass spectrometer and with Agilent VF-200ms polytrifluoropropylmethylsiloxane column (length 60 m, internal diameter 250 μm , sorbing layer thickness 0.10 μm). Helium was used as a carrier gas at a flow rate of 1.2 ml \times min⁻¹ and sample injection was carried out with a 30:1 flow split. The inlet and transfer line temperatures were set to 220 °C and 230 °C, respectively. Temperature profile of the oven was the following: 55 °C for 3 minutes, then heating to 310 °C at a 10 °C \times min⁻¹ rate, holding the temperature for 5 minutes. The solvent delay was preliminarily determined experimentally as time of the release of the most of hexane (5.50 min). Electron impact (70 eV) was used for samples ionization. The results were processed in MSD Chemstation ver. E.02.02.1431.

Results and Discussion

The ability of esters to react with thionyl chloride in the presence of zinc halides was firstly assessed in chloroform solution using L-menthyl acetate. There was no visible dissolution of the catalysts. During the experiment, a black precipitate gradually accumulated in the experimental flasks. In the control experiment, 857 mg of a transparent yellowish liquid was obtained which constituted approx. 86 % of the mass of the original MA. In experiments with ZnCl_2 and ZnBr_2 , 550 mg and 792 mg of dark liquid were respectively obtained that constituted approx. 55 and 80 % of the mass of the original MA.

The original MA corresponded to the reagent grade (≥ 98 % purity) and, according to GC–MS, contained 1.84 % of cis- and trans- isomers of 4-tert-butylcyclohexyl acetate. The predominant component in both cases was the original MA. The reaction products amounted to approx. 29 and 26 % from the original MA when ZnCl_2 and ZnBr_2 used as catalysts, respectively. 2-chloromenthane (2-chloro-1-isopropyl-4-methylcyclohexane) predominated in the mixture of the products amounting to 61.6 and 47.1 %, respectively (Table 1). In the case of ZnCl_2 , a significant amount (17.2 %) of 1-isopropyl-4-methylcyclohexene was also observed. The remaining products were mainly unsaturated derivatives of substituted cyclohexane, and their content ranged from 0.5 to 6.7 %. The exceptions were a trace of p-cymene (0.65 and 2.27 %, respectively), apparently formed as a result of the side process of aromatization, and 1-dichloromethyl-2-(1-methylethenyl)-benzene (7.4 and 7.3 %, respectively), probably resulted from the interaction of intermediates of the side aromatization reaction

with chloroform. In addition, for the sample with ZnBr_2 , 2-bromomenthane was also detected, which amounted to 2.34 % of the total products, indicating the inclusion of bromine atoms from the catalyst.

The following experiment was carried out with BA and L-menthyl acetate in pure thionyl chloride. 1 mmol of ZnCl_2 or ZnBr_2 (as a dry-form or in the form of dioxane solution), 5 mmol of BA or L-menthyl acetate, and 25 mmol of thionyl chloride were added to the vials. Dioxane was studied as a potential solvent for zinc halides. In addition, 20 μl of pyridine were added to some of the vials as a potential reaction modifier (which is characteristic for reactions with alcohols [1]). No catalysts were added to the control samples, but dioxane and/or pyridine were added to some of them.

When the esters were added, the dry-form catalysts dissolved in them. The formation of a crystalline precipitate was observed in the samples with dioxane solution of catalysts. In the samples where dry-form catalysts were added, precipitation was also observed after pyridine supplementation. After adding thionyl chloride, release of gas and a change in the color of the solutions from almost colorless to bright yellow were observed. Loosely closed vials with samples were incubated in a sand bath at approx. 50 °C (the temperature fluctuated from 45 to 55 °C during the experiment). The experiment lasted for four days. By the end of the experiment, the contents in the vials with catalysts darkened to a dark brown color. In vials with menthyl acetate and dry-form catalysts, a black precipitate insoluble in hexane was formed.

After filtration and evaporation, from 430 to 493 mg of liquid was collected from the vials with butyl acetate, which amounted to 74–85 % of the weight of the original BA (Table 1). Similar values for vials with MA ranged from 548 to 891 mg and 55 to 90 %, respectively. Meanwhile, the smallest amount of liquid fraction was collected from vials with dry-form catalysts, where the formation of precipitate was observed.

In the absence of zinc halides, there was practically no reaction between the components of the mixture (Table 1): in the control BA sample no products were detected (Fig. 1a). In the presence of catalysts, even in the best conditions, less than half of the butyl acetate reacted: its maximum amount reacted with thionyl chloride was observed for samples with dry-form ZnCl_2 and with and without pyridine supplement, amounting to 47.6 and 42.8 % (Fig. 1b) of the original amount, respectively. For ZnBr_2 , the corresponding values were 13.8 and 12.7 %; for the rest of the samples they did not exceed 3 %. The predominant product was 1-chlorobutane, accounting for at least 90 % (typically approx. 96 %) of the total compounds formed (Fig. 2a). When dry-form catalysts had been used, the presence of 2-chlorobutane admixture was observed, that amounted to up to 3.6 %. When dioxane had been presented in the medium, 2-chlorobutane was not detected. In samples where ZnBr_2 had been used as a catalyst, 1-bromobutane admixture was detected with the maximum concentration of 6.3 % for the sample with pyridine.

For MA, the reaction proceeded more fully (Table 1). In the control MA sample 0.44 % of 2-chloromenthane was observed (Fig. 1c). In the sample with dry-form ZnBr_2 without pyridine supplement, residual MA in the medium was not detected. For ZnCl_2 (Fig. 1d), as well as for both catalysts with pyridine supplement, the corresponding values ranged from 93 % to 98 %. The main product of the reaction was 2-chloromenthane (Fig. 2b), which for all the experimental samples amounted to at least half of the total compounds formed. The highest content of 2-chloromenthane in the liquid fraction was found when ZnCl_2 was used as a catalyst, amounting to approx. 91 % for the reaction in a pure solvent and from 69 to 78 % in the presence of dioxane, depending on

Table 1. Resulting products of butyl acetate and L-menthyl acetate treatment with thionyl chloride in the presence of zinc halides.

| E | Cat. | Py | S | PF, % | Σ PP, % | MP, % | Other relevant products | FMP, % |
|----|-------------------|----|---|-------|----------------|-------|--|--------|
| MA | – | – | C | 86.4 | 0.0 | 0.0 | – | 0.0 |
| MA | ZnCl ₂ | – | C | 55.4 | 28.8 | 61.6 | 17.2 % – 1-isopropyl-4-methylcyclohexene; 0.65 % – p-cymene | 9.8 |
| MA | ZnBr ₂ | – | C | 79.9 | 26.0 | 47.1 | 2.3 % – 1-isopropyl-4-methylcyclohexene; 2.3 % – 2-bromomenthane; 2.3 % – p-cymene | 9.8 |
| BA | – | – | – | 84.9 | 0.0 | 0.0 | – | 0.0 |
| BA | ZnCl ₂ | – | – | 74.0 | 42.8 | 96.9 | 3.1 % – 2-chlorobutane | 30.7 |
| BA | ZnBr ₂ | – | – | 79.7 | 13.8 | 95.9 | 2.9 % – 1-bromobutane; 1.2 % – 2-chlorobutane | 10.5 |
| BA | – | + | – | 83.6 | 0.0 | 0.0 | – | 0.0 |
| BA | ZnCl ₂ | + | – | 74.3 | 47.6 | 96.4 | 3.6 % – 2-chlorobutane | 34.1 |
| BA | ZnBr ₂ | + | – | 80.9 | 12.7 | 90.8 | 6.3 % – 1-bromobutane; 2.9 % – 2-chlorobutane | 9.3 |
| BA | – | – | D | 84.3 | 0.4 | 100.0 | – | 0.3 |
| BA | ZnCl ₂ | – | D | 80.8 | 2.3 | 100.0 | – | 1.9 |
| BA | ZnBr ₂ | – | D | 82.4 | 2.7 | 96.5 | 3.5 % – 1-bromobutane | 2.1 |
| BA | – | + | D | 83.9 | 0.1 | 100.0 | – | 0.1 |
| BA | ZnCl ₂ | + | D | 80.1 | 2.2 | 100.0 | – | 1.8 |
| BA | ZnBr ₂ | + | D | 79.9 | 1.9 | 98.2 | 1.8 % – 1-bromobutane | 1.5 |
| MA | – | – | – | 89.9 | 0.4 | 100.0 | – | 0.4 |
| MA | ZnCl ₂ | – | – | 57.4 | 93.0 | 90.7 | 1.2 % – 1-isopropyl-4-methylcyclohexene | 48.4 |
| MA | ZnBr ₂ | – | – | 66.5 | 100.0 | 52.8 | 0.27 % – 2-bromomenthane | 35.1 |
| MA | – | + | – | 88.8 | 0.6 | 52.5 | 47.5 % – 1-isopropyl-4-methylcyclohexene | 0.3 |
| MA | ZnCl ₂ | + | – | 55.3 | 98.0 | 91.5 | 1.3 % – 1-isopropyl-4-methylcyclohexene | 49.6 |
| MA | ZnBr ₂ | + | – | 61.5 | 96.6 | 49.9 | 0.84 % – 2-bromomenthane | 29.6 |
| MA | – | – | D | 89.2 | 0.4 | 78.1 | 22.0 % – 1-isopropyl-4-methylcyclohexene | 0.3 |
| MA | ZnCl ₂ | – | D | 83.5 | 69.0 | 69.3 | 11.5 % – 1-isopropyl-4-methylcyclohexene; 1.15 % – p-cymene | 39.9 |
| MA | ZnBr ₂ | – | D | 84.9 | 11.9 | 50.6 | 33.0 % – 1-isopropyl-4-methylcyclohexene; 2.46 % – 2-bromomenthane | 5.1 |
| MA | – | + | D | 89.1 | 0.0 | 0.0 | – | 0.0 |
| MA | ZnCl ₂ | + | D | 85.8 | 18.7 | 78.0 | 14.9 % – 1-isopropyl-4-methylcyclohexene | 12.5 |
| MA | ZnBr ₂ | + | D | 83.0 | 10.3 | 53.2 | 23.9 % – 1-isopropyl-4-methylcyclohexene; 0.95 % – 2-bromomenthane | 4.5 |

E – ester: BA – butyl acetate, MA – L-menthyl acetate; Cat. – catalyst; Py – pyridine supplement; S – presence of solvent in the media: C – chloroform; D – dioxane; PF – purified liquid fraction, in wt% of the original ester; Σ PP – content of reaction products in PF; MP – the content of main product (1-chloroheptane for BA and 2-chloromenthane for MA) in PF; FMP – final yield of main product.

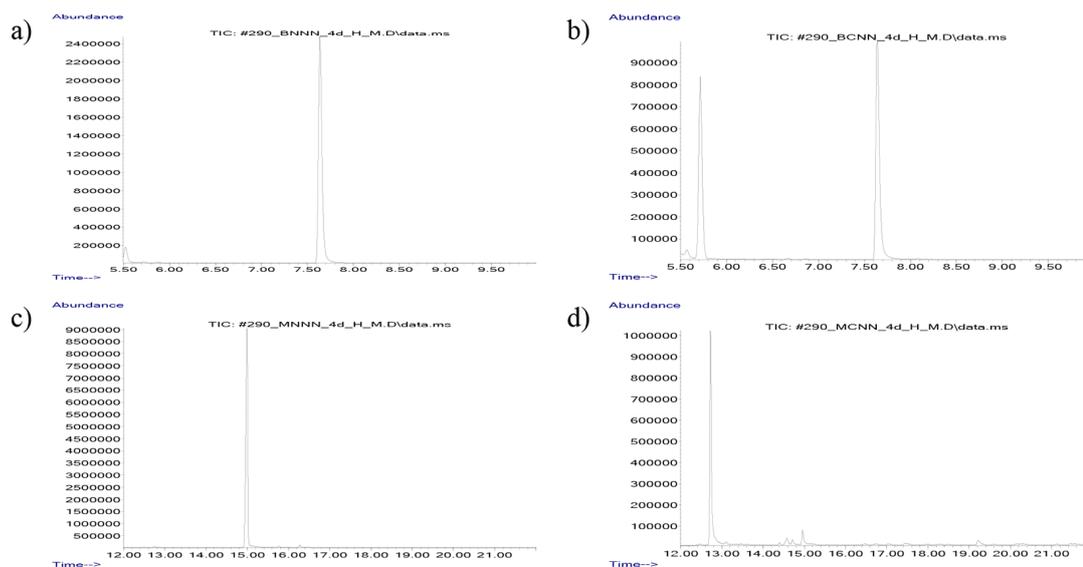


Fig. 1. Chromatograms of products obtained by treatment of esters with thionyl chloride: a) butyl acetate, without catalyst; b) butyl acetate, $ZnCl_2$; c) L-menthyl acetate, without catalyst; d) L-menthyl acetate, $ZnCl_2$. Retention times (min): 5.7 – butyl acetate; 7.6–1-chlorobutane; 12.7–2-chloromenthane; 15.0 – L-menthyl acetate

whether pyridine was supplemented in the medium. When $ZnBr_2$ was used as a catalyst, up to 2.5 % 2-bromomenthane was formed as well as a large number of by-products in small concentrations, mainly identified as unsaturated derivatives of substituted cyclohexanes containing double bonds both in the cyclohexane ring and in pendant groups. In the presence of dioxane, the reaction proceeded much more slowly and products yield ranged from 10 to 69 % of the amount of MA in the reaction mixture; a significant amount of 1-isopropyl-4-methylcyclohexene was detected, ranging from 11 to 33 % of the total products. Along with lower concentrations of reagents, the low yield could be because of the partial precipitation of catalysts observed in dioxane samples. Also, in the presence of solvents (both chloroform and dioxane), small amounts of p-cymene (up to 2.3 %) were observed, indicating the possibility of a side mechanism of aromatization of the cyclohexane ring.

Thus, for all the experimental samples studied, in the ternary system “ester – thionyl chloride – zinc halide” the reaction between the ester and thionyl chloride occurred with the formation of the corresponding chloroalkanes (Fig. 2). Accordingly, the interaction of aliphatic esters with thionyl chloride in the presence of zinc halides, leading to the formation of acid halide and haloalkyl groups at the site of bond breakage, can be considered as a universal reaction for esters of primary and secondary alcohols. Although, it should be noted that corresponding reaction proceeds at a relatively low rate, and in the case of secondary alcohols, followed by the formation of a large number of by-products due to elimination and rearrangement reactions. A low reaction rate was previously observed for benzyl alcohol esters [3], but in this case it proceeded without catalysts.

When $ZnBr_2$ used as a catalyst, the presence of the corresponding bromoalkanes in the reaction products is observed, which indicates the inclusion of bromide ions from the catalyst. A previously proposed mechanism [3] involves a nucleophilic attack of the carbonyl oxygen atom on the sulfur atom of thionyl chloride, with the formation of the first intermediate presented as an ionic structure

having a full positive charge on the carbonyl atom and a free chlorine anion. Further, the alkyl chloride leaves, and then the second intermediate formed undergoes rearrangement with the elimination of SO_2 and the formation of an acyl chloride molecule. It can be assumed that the decomposition of the first intermediate occurs with the separation of the “alcohol” alkyl group represented by a relatively stable carbocation (benzylic or tert-butyl, as in another [4] study), which then interacts with the chloride anion. For esters, the “alcohol” alkyl group of which does not form sufficiently stable carbocations, this separation is difficult. In this case, the zinc halide can act as a halogen donor for the alkyl group, allowing its detachment from the acid part along with the concomitant transfer of a chlorine atom from the chlorosulfite group to the zinc and the subsequent decomposition of the intermediate into acyl chloride, alkyl halide, ZnHal_2 and SO_2 (Fig. 2). It is obvious that this particular step is irreversible, since in the absence of a catalyst no intermediate products were found.

Formation of acetyl chloride was not evaluated in the scope of this study. Meanwhile, the progress of the reaction was evaluated only by the formation of haloalkanes (or their unsaturated derivatives) and by their quantitative ratio to the original esters. Although acetyl chloride was always present

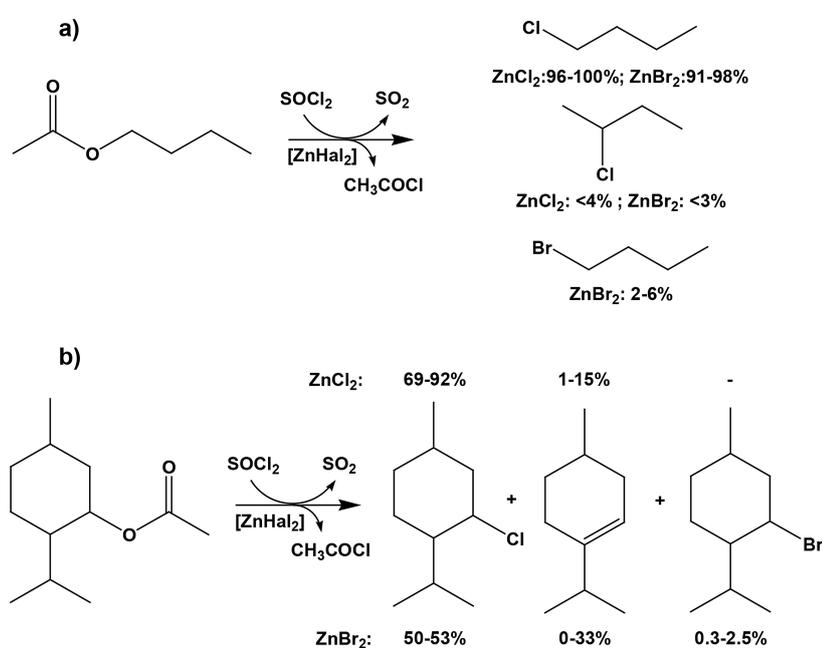


Fig. 2. The reaction of esters with thionyl chloride, and the main reaction products

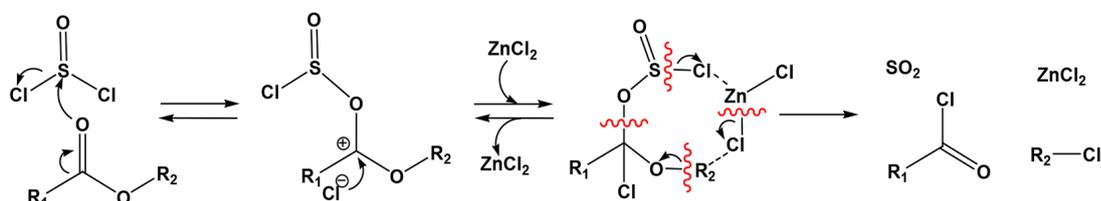


Fig. 3. Proposed mechanism for the reaction of esters with thionyl chloride, catalyzed by zinc chloride. The dotted line represents formation of new bonds, and the transverse wavy lines show the breakage of existing bonds

among reaction products, it was evaporated along with unreacted thionyl chloride and solvents, which made its quantitative evaluation unfeasible. As the mechanisms of this reaction will be further studied, the use of larger amounts of reagents will make it feasible to evaluate the amount of acyl chlorides formed.

Conclusions

So, the ability of esters of primary and secondary alcohols to interact with thionyl chloride in the presence of zinc halides (chloride or bromide) was shown. Although the rate of the described reaction is quite slow, it can be used to obtain alkyl chlorides directly from esters in a single step. Its further optimization for increase in yield and reduction of by-products may include altering the ratios of reagents and catalysts as well as reaction time and temperature. Taking into account the importance and prevalence of esters and thionyl chloride as a reagent, the studied reaction may be crucial for various technological processes. Although this method of preparing haloalkanes and acyl halides is generally more complex than commonly used methods (particularly those using alcohols and carboxylic acids, respectively), it can be useful in cases when the source material is only available in ester form (which is relevant for some natural compounds).

References

- [1] Smith M.B., March J. *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*. 6th Ed. New York, Wiley-Interscience, 2007. 469 p.
- [2] Clayden J., Greeves N., Warren S., Wothers P. *Organic Chemistry*. Oxford, Oxford University Press, 2001. 295 p.
- [3] Green M., Thorp D.M. The mechanism of reaction of phosphorus pentachloride and thionyl chloride with carboxylic esters. *J. Chem. Soc. B.*, 1967, 1067–1068. DOI: 10.1039/J29670001067.
- [4] Greenberg J.A., Sammakia T. The conversion of tert-butyl esters to acid chlorides using thionyl chloride. *J. Org. Chem.*, 2017, 82(6), 3245–3251. DOI: 10.1021/acs.joc.6b02931.
- [5] Reppe W. Äthinylierung VI. *Liebigs Ann.*, 1955, 596, 158–224 (In Deutsch). DOI: 10.1002/jlac.19555960109.
- [6] Wang S.S.Y., Kiang S., Merkl W. Investigation of a thermal runaway hazard-drum storage of thionyl chloridel/ethyl acetate mixture. *Proc. Saf. Prog.*, 1994, 13(3), 153–158. DOI: 10.1002/prs.680130308.
- [7] Boyandin A.N. Reaction of bacterial poly-3-hydroxybutyrate with thionyl chloride in the presence of zinc chloride, and the preparation of chlorine-containing oligomers. *Macromol*, 2023, 3(3), 421–430. DOI: 10.3390/macromol3030025.