

СОДЕРЖАНИЕ

Высокомолекулярные соединения и материалы на их основе

- Мухамедиев М. Г., Бекчанов Д. Ж., Жураев М. М., Лиеберзейт П., Гафурова Д. А.*
Новый сульфокатионит на основе поливинилхлорида и оценка возможности его применения для умягчения воды 1362
- Шилов И. Б., Хазиев А. И., Бурков А. А., Кутявина Л. Ю., Вохмянин М. А.*
Получение и исследование продукта взаимодействия фосфористой кислоты с моноглицидиловым эфиром трет-бутилфенола в качестве противостарителя резин 1370
- Соболева Е. С., Кошель С. Г., Лебедева Н. В., Индейкин Е. А.*
Состав и свойства водной фторопластовой дисперсии для получения металлполимерных покрытий 1376

Различные технологические процессы

- Камешков А. В., Гайле А. А., Ахмад М., Воробьева А. Р.*
Экстракционная очистка тяжелого газойля установки замедленного коксования N-метилпирролидоном 1383

Неорганическая химия

- Чумакова В. Т., Марикуца А. В., Румянцева М. Н.*
Нанокристаллический кобальтит лантана как материал для газовых сенсоров 1390
- Годовое содержание* 1399
- Авторский указатель* 1412

НОВЫЙ СУЛЬФОКАТИОНИТ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА И ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ ДЛЯ УМЯГЧЕНИЯ ВОДЫ

© М. Г. Мухамедиев¹, Д. Ж. Бекчанов¹, М. М. Жураев^{1,2}, П. Лиеберзейт³, Д. А. Гафурова¹

¹ Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,
100174, Республика Узбекистан, г. Ташкент, ул. Университетская, д. 4

² Чирчикский государственный педагогический институт Ташкентской области,
111700, Республика Узбекистан, Ташкентская обл., г. Чирчик, ул. Амира Темура, д. 104

³ University of Vienna,
Department of Physical Chemistry, Währinger Straße 42, 1090 Wien, Room 2H31
E-mail: mmuxamediev@mail.ru

Поступила в Редакцию 10 февраля 2021 г.

После доработки 2 декабря 2021 г.

Принята к публикации 2 декабря 2021 г.

Взаимодействием гранулированного поливинилхлорида с серой получен серосодержащий полимер, окисление которого азотной кислотой привело к образованию сульфокатионита. Наличие сульфогруппы в ионите доказано методом ИК-спектроскопии, а катионообменных свойств — определением его статической обменной емкости. Методом сканирующей электронной микроскопии изучена морфология полученного катионита. Определено, что ионит термически устойчив при 423 К, устойчивость по отношению к действию сильных окислителей, таких как хлорная и азотная кислоты, сильных оснований составляет 80–95%. В статических условиях изучена кинетика и рассчитаны константы равновесия сорбции ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} синтезированным катионитом из водных растворов. Установлено, что после проведения 5 циклов сорбции–десорбции емкость синтезированного катионита по ионам Ca^{2+} и Mg^{2+} осталась неизменной. Показано, что синтезированный сульфокатионит можно использовать для уменьшения жесткости воды.

Ключевые слова: поливинилхлорид; сера; окисление; сульфокатионит; сорбция; ионы металлов; умягчение воды

DOI: 10.31857/S004446182112001X

Для умягчения воды используются несколько видов ионитов (КУ-2, DOWEX-HCR-S/S, Lewatit-C249, Purolite-C100E), получаемых сульфированием серной кислотой сополимера стирола и дивинилбензола и содержащих сильноокислотные сульфогруппы. Недостатком метода их получения является многостадийность: сначала синтезируют гранулированный полимер суспензионной сополимеризацией стирола с дивинилбензолом, затем этот сополимер сульфуруют

концентрированной серной кислотой в гетерофазных условиях [1].

Сорбенты, используемые в различных отраслях промышленности, должны отвечать ряду требований, включая высокую сорбционную способность по отношению к различным ионам, нерастворимость в воде, устойчивость к биодegradации, химическую и термическую стабильность, возможность повторного использования, а процесс их получения должен

соответствовать экологическим требованиям. Одним из способов получения ионообменных материалов являются полимераналогичные превращения в цепях промышленных многотоннажных полимеров, выпускаемых в виде волокон или гранул [2], например, модификация поливинилхлорида полиэтиленполиамином [3] с дальнейшим получением полиамфолита на его основе [4]. Эти ионообменные материалы обладали способностью сорбировать цветные металлы из водных растворов [5].

Цель работы — получение сульфокатионита путем химической модификации гранульного поливинилхлорида серой и изучение возможности его применения для уменьшения жесткости природных вод.

Экспериментальная часть

Сульфокатионит получали путем модификации гранульного поливинилхлорида серой с дальнейшим окислением продукта осернения азотной кислотой. Взаимодействие серы с гранульным поливинилхлоридом проводили по модифицированной методике [6]. 10 г гранульного поливинилхлорида, очищенного по методике [3], помещали в автоклав из нержавеющей стали и смешивали с 7 г порошкообразной серы. Автоклав плотно закрывали и нагревали при температуре 423 К в течение 5 ч. После охлаждения продукт помещали в колбу, снабженную обратным холодильником, обрабатывали 150 мл 10 М HNO_3 при температуре 363 К в течение 4 ч, промывали водой и сушили до постоянной массы. Статическая обменная емкость (СОЕ) по NaOH полученного образца составила $3.5 \text{ мг-экв} \cdot \text{г}^{-1}$, прочность сорбента — 95–98%.

Используемые реагенты для синтеза катионита на основе поливинилхлоридного пластиката и в процессе сорбции металлов на катионите: сера молотая (ч., ООО Sur Energy), HNO_3 (конц., х.ч.), HClO_4 (конц., х.ч.), NaOH (гранулы, х.ч.), CaCl_2 обезвоженный (х.ч.); $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.), этилендиаминтетрауксусная кислота (ч.), NaCl (ч.) (все вышеуказанные реактивы производства ООО «АО РЕАХИМ»), пластикат поливинилхлорид марки И40-13А, рец. 8/2 в виде сферических гранул размером 2–3 мм (АО «Джакопо Индастриз групп»); этилацетат (ч., АО «Навоизот») — очищали перегонкой, температура кипения 350 К, n_D^{20} 1.3720. Катионит КУ-2-8 (ООО «СМОЛЫ»).

Подготовку синтезированного сульфокатионита вели по методике ГОСТ 10896–78 «Иониты. Подготовка к испытанию». Физико-химические характеристики синтезированного ионита и катионита КУ-2-8 определяли, используя методи-

ки, приведенные в следующих стандартах: ГОСТ 10898.1–84 «Иониты. Метод определения влаги»; ГОСТ 10898.4–84 «Иониты. Методы определения удельного объема»; ГОСТ 20255.1–89 «Иониты. Методы определения статической обменной емкости»; ГОСТ 20255.2–89 «Иониты. Методы определения динамической обменной емкости»; ГОСТ 16188–70 «Метод определения прочности при истирании».

ИК-спектры порошков образцов (порошок получали растиранием образцов в ступе с пестиком из прочного минерала) регистрировали с помощью ИК-Фурье-спектрометра IRTracer-100 (Shimadzu) в комплекте с приставкой однократного нарушенного полного внутреннего отражения с призмой алмаз/ ZnSe MIRacle 10, предназначенной для анализа твердых, жидких, пастообразных, гелеобразных и труднообрабатываемых веществ в диапазоне сканирования $4600\text{--}600 \text{ см}^{-1}$.

Морфологию поверхностей материалов изучали с использованием метода сканирующей электронной микроскопии на приборе EVO MA-10 (Carl Zeiss), оборудованном микроаналитической системой для энергодисперсионного рентгеновского (EDX) микроанализа (Oxford Instruments).

Термогравиметрический и дифференциально-термический анализ катионита проводили на термогравиметрическом анализаторе TG 209 F1. Химическая стабильность была изучена в отношении сильных кислот, обладающих окислительными свойствами, таких как HNO_3 и HClO_4 , и в отношении сильного основания — NaOH при высоких температурах. Для выявления химической стойкости исследуемые иониты оставляли в агрессивных реагентах (1 и 5% HNO_3 и HClO_4 , 5% NaOH) на 10–48 ч, после чего иониты отфильтровывали, промывали до нейтральной реакции и высушивали до постоянной массы. Химическая стабильность ионитов оценивалась по изменению значения СОЕ. Изменение массы при воздействии сильных кислот и оснований определяли гравиметрическим методом. Для этого навеску сухого образца ионита массой 1.0 г помещали в коническую колбу с плотно притертой пробкой и заливали 100 мл исследуемого раствора и выдерживали при необходимой температуре и времени. Сорбент отфильтровывали, высушивали и определяли остаточную массу.

Сорбцию ионов металлов из водных растворов на сульфокатионит изучали при исходной концентрации Ca^{2+} и Mg^{2+} 0.025, 0.05, 0.075, 0.1 моль $\cdot \text{л}^{-1}$ при температурах 293, 303 и 313 К. Для этой цели навески по 0.2 г сухого ионита со статической обменной емкостью $3.5 \text{ мг-экв} \cdot \text{г}^{-1}$ помещали в конические колбы емкостью 250 мл и заливали 100 мл раствора изучаемой

соли определенной концентрации, сорбцию проводили в течение 24 ч при постоянном перемешивании на магнитной мешалке со скоростью 80 об·мин⁻¹. Для поддержания постоянной температуры колбу с мешалкой помещали в воздушный термостат. Кинетику сорбции изучали аналогичным образом, реакцию вели в нескольких колбах с различной концентрацией соли и при различных температурах. Из реакционных колб за определенный промежуток времени отбирали пробу и определяли концентрацию ионов металлов. Концентрацию Ca²⁺ и Mg²⁺ до и после адсорбции определяли методом комплексонометрии с использованием этилендиаминтетрауксусной кислоты. Для определения динамической обменной емкости полученный гранулированный сульфокатионит с СОЕ 3.50 мг-экв·г⁻¹ в натриевой форме помещали в колонку и пропускали растворы, содержащие различные концентрации Ca²⁺ и Mg²⁺, до тех пор, пока не наблюдался проскок ионов в растворе при выходе из колонки. Десорбцию проводили 10%-ным водным раствором NaCl.

Обсуждение результатов

Повышение температуры реакционной среды до 423 К при осернении поливинилхлорида приводит к возрастанию СОЕ катионита, однако при температурах выше 423 К происходит снижение сорбционной способности. При температуре 453 К также наблюдается уменьшение массы модифицируемого серой полимера (табл. 1), причиной чего может являться деструкция макромолекул поливинилхлорида.

Максимальная статическая обменная емкость ионита, полученного осернением поливинилхлорида, достигается за 5 ч ($T = 423$ К), дальнейшее увеличение продолжительности процесса не приводит к

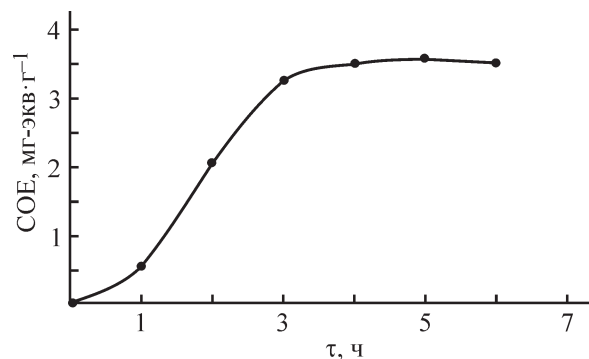
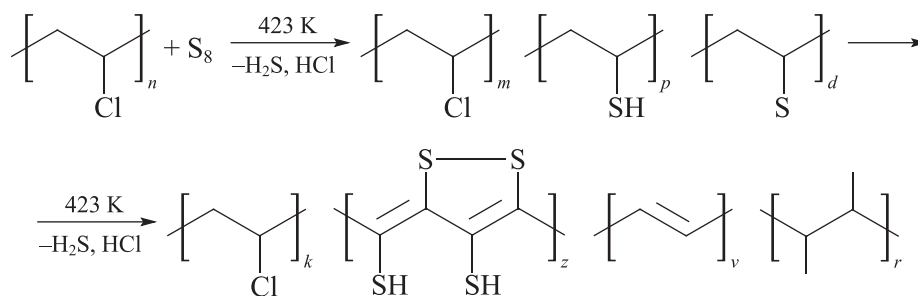


Рис. 1. Зависимость статической обменной емкости сульфокатионита на основе поливинилхлорида от продолжительности реакции осернения полимера ($T = 423$ К).

образованию новых ионогенных групп в модифицированном полимере (рис. 1).

В ИК-спектре полимера, модифицированного серой (рис. 2, б), в области 1630–1680 см⁻¹ присутствуют полосы поглощения валентных колебаний >C=C< связи [7]. Появление этих полос связано с дегидрохлорированием винилхлоридной цепи. Полоса поглощения в области 1100 см⁻¹ принадлежит тионовой группе >C=S, а при 2550 см⁻¹ наблюдается полоса поглощения, соответствующая валентным колебаниям —S—H сульфидной группы. В ИК-спектрах всех изучаемых образцов (рис. 2) в области 693 и 635 см⁻¹ наблюдается полоса поглощения валентных колебаний остаточных групп >C—Cl и при 1250, 1480–1440 и 1425 см⁻¹ полосы поглощения, соответствующие деформационным колебаниям групп C—C, C—H и CH₂ полимерной цепи* [7]. На основе анализа ИК-спектров схему реакции взаимодействия поливинилхлорида и серы можно представить в следующем виде:



В процессе реакции некоторые атомы хлора замещаются атомами серы, к образовавшимся в результате реакции дегидрохлорирования двойным связям присоединяется сульфид водорода, и в структуре полимера появляются гидросульфидные группы.

Для формирования сульфогрупп в структуре полимера была проведена реакция окисления осер-

* Кутцов А. Х., Жижин Г. Н. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров. М.: Техносфера, 2013. С. 31–35.

Таблица 1

Характеристики сульфокатионита, полученного взаимодействием поливинилхлорида с серой при различных температурах*

Температура, К	393	403	413	423	433	443	453
Статическая обменная емкость, мг-экв·г ⁻¹	1.8	2.3	3.2	3.5	3.3	3.1	2.9
Масса поливинилхлорида до реакции, г	2	2	2	2	2	2	2
Масса продукта после реакции, г	2.12	2.18	2.22	2.26	2.11	2.01	1.95
Прирост массы, %	5.75	8.70	10.82	12.86	5.30	0.35	-2.75

* Мольное соотношение поливинилхлорид:S = 1:1.5, продолжительность реакции 5 ч.

ненного полимера раствором HNO₃. Максимальная СОЕ достигалась в 10 М растворе HNO₃ за 4 ч при температурах выше 363 К (табл. 2).

В ИК-спектре синтезированного сульфокатионита (рис. 2, в) в области 1723 и 1210 см⁻¹ наблюдаются интенсивные полосы поглощения одновалентной

—SO₃H-группы, в области 1220–1080 см⁻¹ — валентные колебания связи S=O, полосы поглощения —ОН-групп в области 3400 см⁻¹. Реакцию окисления азотной кислотой серы в составе модифицированного поливинилхлорида можно представить следующей схемой:

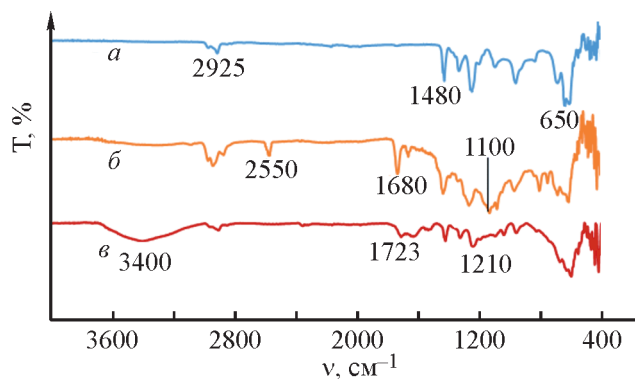
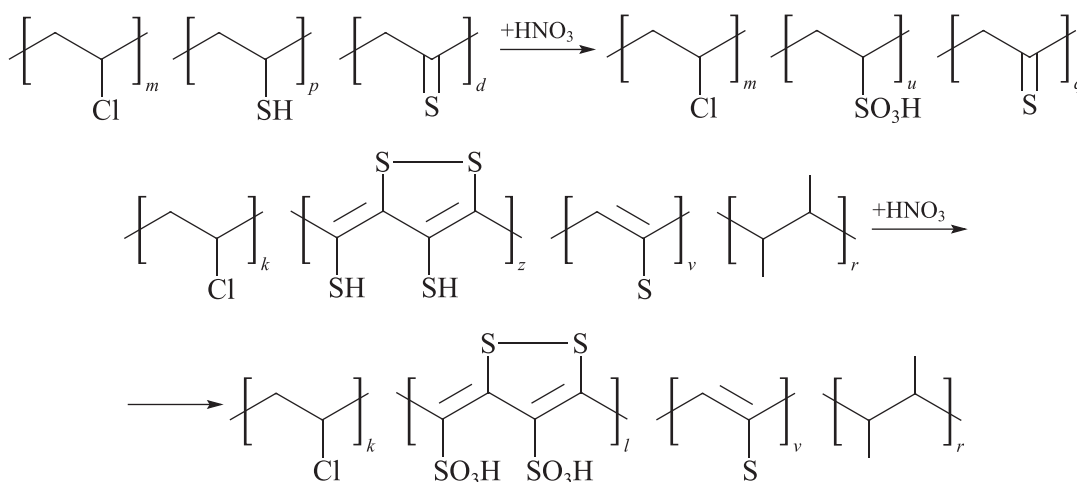


Рис. 2. ИК-спектры поливинилхлорида и продуктов его модификации.

а — поливинилхлорид; б — поливинилхлорид, модифицированный серой; в — сульфокатионит на основе поливинилхлорида.

Поверхность исходного поливинилхлорида является однородной и не имеет пор (рис. 3, а), после удаления пластификаторов путем экстракции и модификации поливинилхлорида серой фиксируются (рис. 3, б) элементы надмолекулярной структуры полимера (сера присутствует в форме кристаллов октаэдрической формы). Изображение сульфокатионита на основе поливинилхлорида (рис. 3, в) иллюстрирует участки поверхности сорбента, имеющие пористую структуру, облегчающую адсорбцию ионов металлов на поверхности сорбента.

При нагревании масса образца изменяется в 2 этапа (рис. 4): при 403–433 К регистрируется потеря массы 6.07%, при нагревании выше 527 К происходит разложение образца, приводящее к потере до 32% массы от первоначальной. На кривых дифференциальной сканирующей калориметрии регистрируется эндотермический пик при $T_{max} = 427.8$ К с поглоще-

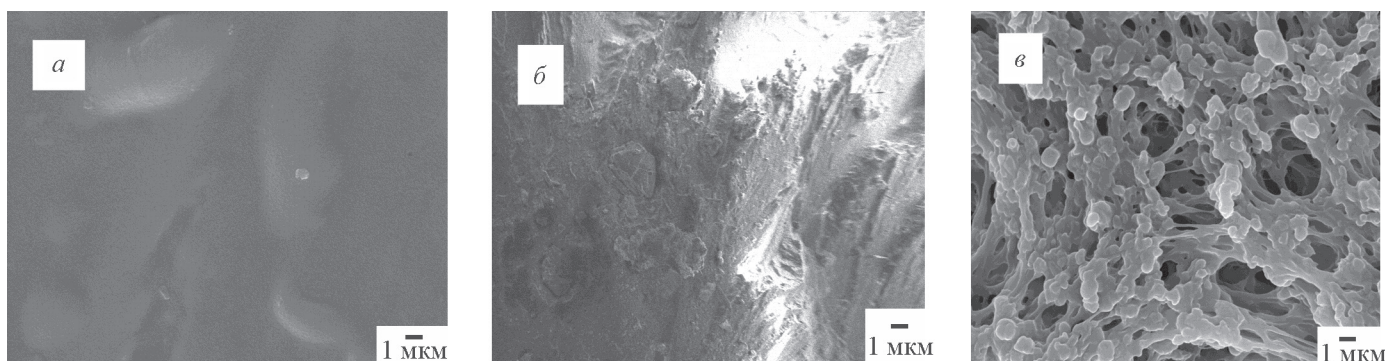


Рис. 3. Изображения, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, образцов поливинилхлорида (а), поливинилхлорида, модифицированного серой (б), сульфокатионита на основе поливинилхлорида (в).

Таблица 2

Влияние температуры на статическую обменную емкость образовавшегося сульфокатионита при окислении поливинилхлорида, модифицированного серой*

Температура, К	323	333	343	353	363	373	383
Статическая обменная емкость, мг-экв·г ⁻¹	1.2	1.4	2.9	3.3	3.5	3.5	3.5

* Время реакции 4 ч, окислитель HNO₃(конц.).

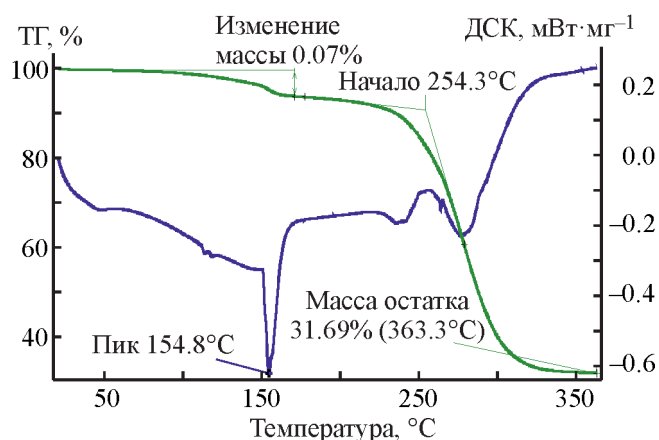


Рис. 4. Дериватограмма сульфокатионита на основе поливинилхлорида (ТГ — термогравиметрия, ДСК — дифференциальная сканирующая калориметрия).

нием энергии 28.13 Дж·г⁻¹ и при $T_{\max} = 554$ К — потерей энергии 130 Дж·г⁻¹. Полученные результаты показывают, что термостабильность сульфокатионита на основе поливинилхлорида соответствует аналогичным характеристикам промышленного катионита КУ-2 [8].

Устойчивость сульфокатионита на основе поливинилхлорида к сильным основаниям и кислотам позволяет его использовать в агрессивных средах (табл. 3). Физико-химические параметры сульфокатионита, полученного на основе поливинилхлорида (табл. 4), практически близки к аналогичным показателям катионита КУ-2-8, используемого в промышленности, и соответствуют ГОСТ 20298–74 «Смолы ионообменные».

Таблица 3

Устойчивость сульфокатионита, полученного на основе полвинилхлорида, к различным агрессивным средам

Среда	Температура T , К	Время контакта, ч	Статическая обменная емкость, мг-экв·г ⁻¹		$\frac{COE_{\text{посл}}}{COE_{\text{исх}}}$, %	Изменение массы, %
			исходная $COE_{\text{исх}}$	после обработки $COE_{\text{посл}}$		
1% HNO ₃	298	48	3.43	3.12	91.1	1.0
5% HNO ₃	298	48	3.43	3.01	87.6	4.5
1% HClO ₄	298	48	3.43	2.45	71.4	13.6
5% HClO ₄	298	48	3.43	2.28	66.5	14.5
5% NaOH	373	10	3.43	2.85	83.0	11.5

Таблица 4
Характеристики сульфокатионита на основе поливинилхлорида и катионита КУ-2-8

Показатель	Катионит на основе поливинилхлорида		Катионит КУ-2-8	
	H ⁺ -форма	Na ⁺ -форма	H ⁺ -форма	Na ⁺ -форма
Внешний вид и цвет	Продолговатые светло-коричневые гранулы		Сферические светло-красно-желтые гранулы	
Размер гранул, мм	0.3–1.9		0.3–1.3	
Удельный объем влажного катионита, см ³ ·г ⁻¹ , не более	2.4	2.4	2.8	2.8
Статическая обменная емкость по 0.1 Н растворам, ммоль-экв·г ⁻¹	NaOH	Отсутствует	4.3	Отсутствует
	CaCl ₂	2.2	2.8	2.9
	MgCl ₂	2.1	2.2	2.4
Общая динамическая обменная емкость, г-экв·(м ³) ⁻¹	NaOH	Отсутствует	1600	Отсутствует
	CaCl ₂	Не определялась	1170	Не определялась
	MgCl ₂	Не определялась	1250	Не определялась
Влажность, %	28–32		48–58	
Механическая прочность, %	99		99	

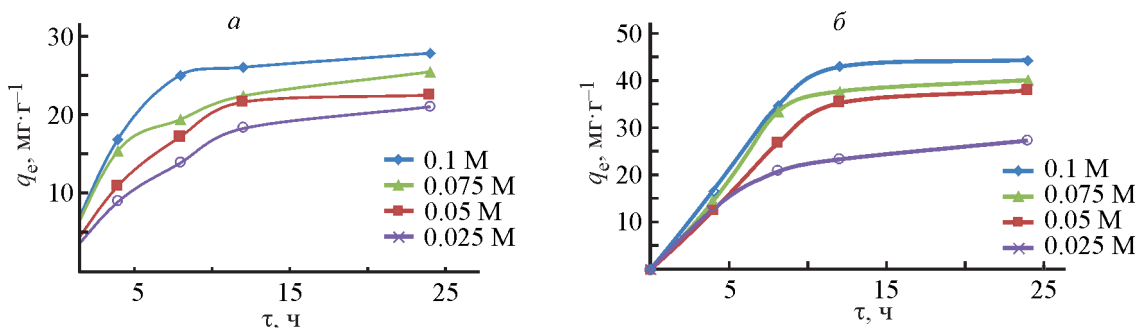


Рис. 5. Кинетика сорбции ионов Mg²⁺ (а) и Ca²⁺ (б) сульфокатионитом на основе поливинилхлорида при температуре 313 К.

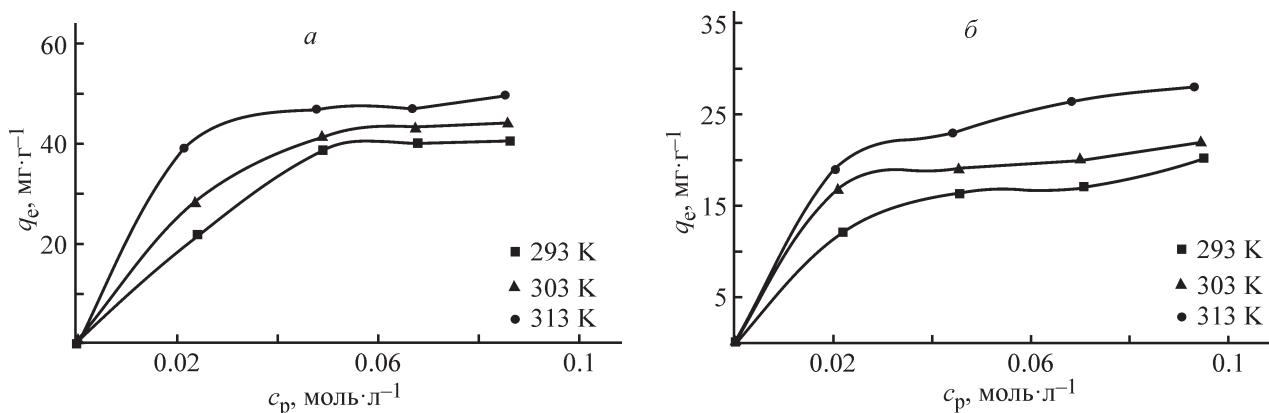


Рис. 6. Изотермы сорбции ионов Ca²⁺ (а) и Mg²⁺ (б) из водных растворов сульфокатионитом на основе поливинилхлорида при различных температурах (время контакта 24 ч).

Таблица 5

Параметры уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха, описывающие изотермы сорбции ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} сульфокатионитом на основе поливинилхлорида

Ион	Константы уравнения Ленгмюра		Коэффициент корреляции R^2	Константы уравнения Фрейндлиха $q_e = K_F c^{1/n}$		Коэффициент корреляции R^2
	максимальная адсорбция q_{max} , мг·г ⁻¹	константа равновесия адсорбции K_L , л·мг ⁻¹		n	K_F , мг·г ⁻¹	
Ca^{2+}	55.5	0.00085	0.997	5.68	11.72	0.982
Mg^{2+}	38.5	0.00074	0.972	2.44	1.18	0.968

Таблица 6

Термодинамические характеристики процесса сорбции ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} сульфокатионитом на основе поливинилхлорида

Ион	ΔH° , кДж·моль ⁻¹	ΔS° , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	ΔG° , кДж·моль ⁻¹		
			293 К	303 К	313 К
Ca^{2+}	8.44	52.72	-6.99	-7.52	-8.05
Mg^{2+}	3.01	37.84	-8.06	-8.44	-8.82

Равновесие при сорбции ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} полученным сульфокатионитом достигается в течение 12 ч, дальнейшее увеличение времени контакта катионита с растворами солей к возрастанию сорбции практически не приводит (рис. 5). Изотермы сорбции ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} катионитом свидетельствуют о его высокой сорбционной способности по отношению к ионам этих металлов (рис. 6).

Значения констант равновесия адсорбции рассчитаны из изотерм сорбции с использованием модифицированных для ионного обмена уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра [9]. Коэффициенты корреляции R^2 при расчетах по уравнению Ленгмюра выше, чем по уравнению Фрейндлиха (табл. 5), следовательно, процесс изучаемой адсорбции ионов металлов лучше описывается уравнением Ленгмюра.

Эндотермический характер процесса и возрастание энтропии, наблюдаемые в данной работе (табл. 6), также отмечены при изучении сорбции ионов Ca^{2+} ионитом Purolite C100E ($\Delta H = 22.733$ кДж·моль⁻¹ и $\Delta S = 9.545 \cdot 10^{-3}$ кДж·моль⁻¹·К⁻¹) [10].

С целью выяснения возможности использования полученного сульфокатионита в промышленных условиях проведено исследование сорбции-десорбции ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в динамических условиях. Установлено, что динамическая обменная емкость сульфокатионита после регенерации раствором NaCl в первых пяти циклах практически не изменялась.

Выводы

Синтезированный на основе поливинилхлорида сульфокатионит соответствует требованиям, предъявляемым к ионитам, используемым для уменьшения жесткости воды.* Изотермы сорбции синтезированным сульфокатионитом ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} описываются уравнением Ленгмюра, статическая обменная емкость синтезированного ионообменного материала по ионам Ca^{2+} выше, чем у катионита Purolite C100E. Динамическая сорбционная емкость сульфокатионита на основе поливинилхлорида по ионам Ca^{2+} и Mg^{2+} после нескольких циклов сорбции-десорбции остается практически неизменной, что свидетельствует о возможности его многократного применения для уменьшения жесткости природной воды.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках проекта ПЗ-20170925290+ПЗ-2017092965+GP-20170927395 «Получение ионитов на основе местного сырья и их использование для сорбции цветных и редких металлов из отходов производства», финансируемого Министерством инновационного развития Республики Узбекистан.

* ГОСТ 20298-74. Смолы ионообменные.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

М. Г. Мухамедиев предложил метод получения сульфокатионита на основе поливинилхлорида и условия его получения, проводил расчеты термодинамических параметров процесса сорбции; Д. Ж. Бекчанов осуществлял синтез осерненного поливинилхлорида, изучал кинетику и термодинамику процесса сорбции ионов металлов; Д. А. Гафурова проводила окисление осерненного поливинилхлорида и определяла статическую обменную емкость полученного сульфокатионита; М. М. Жураев проводил эксперименты по наработке образцов и изучению их динамической обменной емкости, влажности, прочности катионита; Петер Лиеберзейт проводил исследование полученных образцов методами сканирующей электронной микроскопии и ИК-спектроскопии.

Информация об авторах

Мухамедиев Мухтаржан Ганиевич, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8065-9651>

Бекчанов Давронбек Жумазарович, д.х.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3233-5572>

Жураев Мурод Махмаражаб угли,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0986-4249>

Петер Лиеберзейт, проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1596-0584>

Гафурова Дилфуза Анваровна, д.х.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8129-0705>

Список литературы

- [1] Zagrodni A. A. Ion exchange materials: properties and applications. Amsterdam; London: Elsevier Sci., 2007. P. 21–22.
<https://doi.org/10.1016/B978-008044552-6/50003-4>
- [2] Bekchanov D., Mukhamediev M., Lieberzeit P., Babojonova G., Botirov S. Polyvinylchloride-based anion exchanger for efficient removal of chromium (VI) from aqueous solutions // Polym. Adv. Technol. 2021. V. 32. N 10. P. 3995–4004.
<https://doi.org/10.1002/pat.5403>
- [3] Мухамедиев М. Г., Бекчанов Д. Ж. Новый анионит на основе поливинилхлорида и его применение в промышленной водоподготовке // ЖПХ. 2019. Т. 92. № 11. С. 1401–1407.
<https://doi.org/10.1134/S0044461819110057> [Mukhamediev M. G., Bekchanov D. Zh. New anion exchanger based on polyvinyl chloride and its application in industrial water treatment // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. N 11. P. 1499–1505.
<https://doi.org/10.1134/S1070427219110053>].
- [4] Bekchanov D., Mukhamediev M., Kutlimuratov N., Xushvaqtoev S., Juraev M. Synthesis of a new granulated polyampholyte and its sorption properties // IJTech. 2020. V. 11. N 4. P. 794–803.
<https://doi.org/10.14716/ijtech.v11i4.4024>
- [5] Himoyat I., Shodlik K., Mukhtarjan M., Davronbek B., Sherimmat Y., Bakhtiyor Y. Sorption of Zn (II) and Cr (III) ions into ion exchangers obtained on the basis of local raw materials // Int. J. Pharm. Res. 2020. V. 12. N 3. P. 1728–1738.
<https://doi.org/10.31838/ijpr/2020.12.03.236>
- [6] Шаглаева Н. С., Баландин В. В., Султангареев Р. Г., Прозорова Г. Ф., Вакульская Т. И., Хутсисхвили С. С. Сульфуризация поливинилхлорида // ЖПХ. 2013. Т. 86. № 4. С. 655–658 [Shaglaeva N. S., Bayandin V. V., Sultangareev R. G., Prozorova G. F., Vakul'skaya T. I., Khutsishvili S. S. Sulfurization of polyvinylchloride // Russ. J. Appl. Chem. 2013. V. 86. N 4. P. 611–614.
<https://doi.org/10.1134/S1070427213040290>].
- [7] Lazar L., Bandrabur B., Tataru-Fărnuș R.-E., Drobotă M., Bulgariu L., Gutt G. FTIR analysis of ion exchange resins with application in permanent hard water softening // EEMJ. 2014. V. 13. N 9. P. 2145–2152.
<http://dx.doi.org/10.30638/eemj.2014.237>
- [8] Emel'yanov A. S., Rodin A. V., Belova E. V., Vidanov V. L. Thermal stability of KU-2*8 sulfocation exchanger in contact with nitric acid under isochoric conditions // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2019. V. 55. N 12. P. 1044–1049.
<https://doi.org/10.1134/S207020511906011X>
- [9] Li C., Yu Y., Li Q., Zhong H., Wang S. Kinetics and equilibrium studies of phosphate removal from aqueous solution by calcium silicate hydrate synthesized from electrolytic manganese residue // Ads. Sci. & Tech. 2019. V. 37. N 7–8. P. 547–565.
<https://doi.org/10.1177/0263617419860620>
- [10] Bandrabur B., Tataru-Farmus R.-E., Lazar L., Gutt G. Application of a strong acid resin as ion exchanger material for water softening — equilibrium and thermodynamic analysis // SCSCC6. 2012. V. 13. N 4. P. 361–370. <https://doaj.org/article/9446dda9ee3e4bd83588193e89cd074>

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ С МОНОГЛИЦИДИЛОВЫМ ЭФИРОМ *трет*-БУТИЛФЕНОЛА В КАЧЕСТВЕ ПРОТИВОСТАРИТЕЛЯ РЕЗИН

© И. Б. Шилов¹, А. И. Хазиев², А. А. Бурков¹, Л. Ю. Кутявина¹, М. А. Вохмянин¹

¹ Вятский государственный университет (ВятГУ),
610000, г. Киров (обл.), ул. Московская, д. 36

² ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк»,
613040, г. Кирово-Чепецк, р-н Кирово-Чепецкий, пер. Пожарный, д. 2
E-mail: ishi124@yandex.ru

Поступила в Редакцию 6 марта 2020 г.

После доработки 5 декабря 2021 г.

Принята к публикации 5 декабря 2021 г.

Получен продукт взаимодействия фосфористой кислоты с моноглицидиловым эфиром трет-бутилфенола, реакция проведена в мягких условиях без применения растворителей и катализаторов. Аддукт исследован методами инфракрасной спектроскопии и термогравиметрии. Синтезированный аддукт исследован в составе резин на основе бутадиен-метилстирольного каучука, в частности определяли упругопрочностные характеристики резин, сопротивление раздиру, усталостную выносливость и стойкость к старению. Продукт взаимодействия фосфористой кислоты с моноглицидиловым эфиром трет-бутилфенола рекомендовано использовать в качестве противостарителя резин.

Ключевые слова: *противостаритель; эпоксидное соединение; фосфористая кислота; резина; старение; продукт взаимодействия фосфористой кислоты с моноглицидиловым эфиром трет-бутилфенола*
DOI: 10.31857/S0044461821120021

Задача увеличения срока эксплуатации изделий из полимеров, в частности из эластомеров, была и остается актуальной. Одной из основных причин ограничения срока эксплуатации таких изделий является старение полимеров [1]. Эффективным способом замедления старения полимеров является применение противостарителей, причем для долгосрочной защиты полимеров требуются противостарители с низкой летучестью [2].

К противостарителям, в частности, относятся эфиры фосфористой кислоты. В их присутствии подавляются окислительные процессы, протекающие по свободно-радикальному механизму, реакции пероксидных радикалов с молекулами эластомера и реакции вырожденного разветвления. Эфиры фосфористой кислоты в некоторых случаях ингибируют каталитическое действие соединений металлов переменной валентности в процессе окисления [3]. Известно использование эфиров фосфористой кислоты и в качестве противоутомителей резин. Так, в

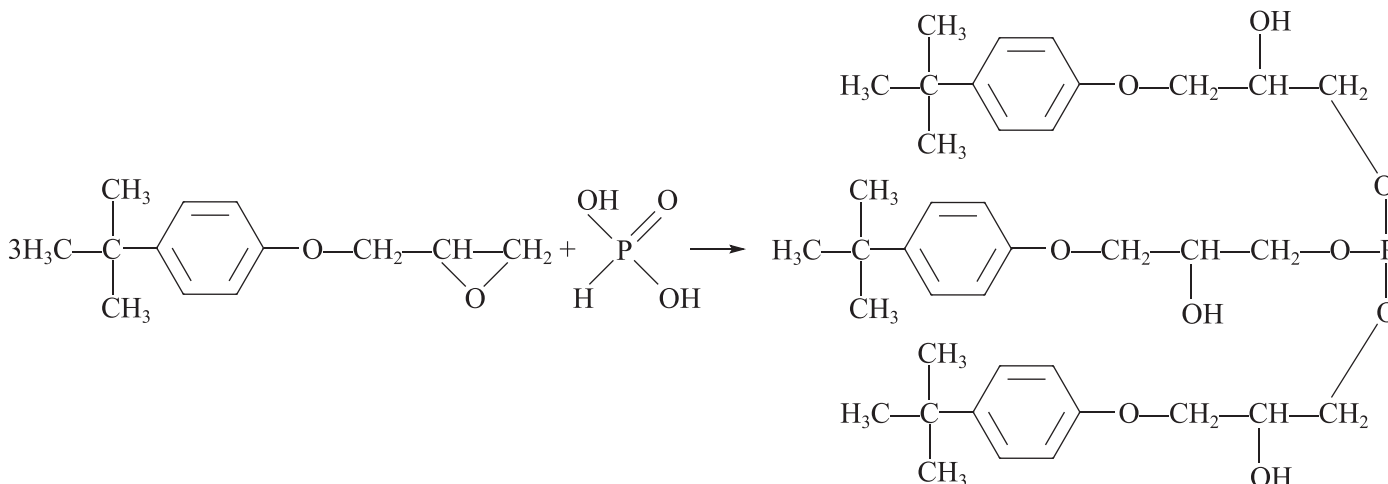
работе [4] синтезировано и исследовано в качестве противостарителей и противоутомителей резин шесть эфиров фосфористой кислоты. Показано, что они более эффективны, чем 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенол, который обычно используется в резиновой промышленности. Фосфорорганические соединения, в том числе и эфиры фосфористой кислоты, подавляют горение полимеров [5–8]. Известно применение эфиров фосфористой кислоты в резинах, пластиках и восках [9]. Эфиры фосфористой кислоты не окрашивают полимеры [3], их можно применять в составе полимерных материалов, предназначенных для изготовления белых и цветных изделий.

Эфиры фосфористой кислоты получают взаимодействием треххлористого фосфора с алкоголятами натрия или со спиртами в присутствии акцепторов хлористого водорода.* Недостатком этого метода

* *Нифантьев Э. Е.* Химия фосфорорганических соединений. М.: Изд-во МГУ, 1971. С. 14.

является использование токсичного треххлористого фосфора и больших количеств горючих растворителей. Целесообразно получение фосфорсодержащих противостарителей полимеров без применения токсичного треххлористого фосфора и растворителей.

Цель работы — получение продукта взаимодействия фосфористой кислоты с глицидиловым эфиром *трет*-бутилфенола и его исследование в качестве противостарителя резин.



Для получения ФК-БФ в реактор загружали $0.2 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ фосфористой кислоты и $0.6 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ моноглицидилового эфира *трет*-бутилфенола. Фосфористая кислота полностью растворялась в моноглицидиловом эфире *трет*-бутилфенола при нагревании до температуры 120°C в течение 20 мин, после чего реакционную массу при перемешивании выдерживали при температуре 120°C в течение 10 мин и охлаждали. Полученный продукт представлял собой прозрачную вязкую жидкость светло-желтого цвета. Присутствие эпоксидных групп в полученном продукте обратным методом** не зафиксировано.

ИК-спектры полученного продукта и исходной фосфористой кислоты регистрировали на Фурье-спектрофотометре FTIR-8400S (Shimadzu). Летучесть ФК-БФ оценивали методом термогравиметрии на термоанализаторе DTG-60 (Shimadzu). Скорость нагрева составляла $5 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$.

ФК-БФ в качестве противостарителя был исследован в составе резиновой смеси на основе бутадиен-стирольного каучука СКМС-30АРКМ-15 (ГК

Экспериментальная часть

Продукт взаимодействия фосфористой кислоты с глицидиловым эфиром *трет*-бутилфенола (ФК-БФ) получали взаимодействием фосфористой кислоты (99%, Sigma-Aldrich, кат. номер 215112) с моноглицидиловым эфиром *трет*-бутилфенола (лапроксид БФ,* ООО «НПП «Макромер») по схеме

«Титан»). Параллельно исследовали резиновую смесь с противостарителем 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенолом марки А (АО «Стерлитамакский нефтехимический завод»)***) и резиновую смесь без противостарителя. Противостаритель 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенол исследовали в дозировке 1.5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. ФК-БФ исследовали в эквивалентной дозировке (1.5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука) и в эквимолекулярной дозировке (4.8 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука) в сравнении с противостарителем 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенолом.

Для изготовления резиновых смесей использовали каучук СКМС-30АРКМ-15 первого сорта, 2-й группы (ОАО «Омский каучук»), серу сорта 9990 (ООО «Каспийгаз»), 2-меркаптобензтиазол (концерн Lanxess Belgium, CAS 149-30-4), дифенилгуанидин марки В (ПАО «Химпром»), белила цинковые марки БЦ0М (ООО «Завод Белхим»), стеариновую кислоту марки 1860 (Pt Dua Kuda Indonesia, CAS 57-11-4, 67701-03-5), технический углерод П-514 (ООО «Омсктехуглерод»).

* ТУ 2225-065-10488057–2011. Моноглицидиловый эфир третбутилфенола.

** ГОСТ Р 56752–2015. Смолы и соединения эпоксидные. Методы определения массовой доли эпоксидных групп и эпоксидного эквивалента.

*** ТУ 38.5901237–90. Присадка антиокислительная 4-метил-2,6-дитретичный бутилфенол (Агидол-1) технический. Технические условия.

Резиновые смеси изготавливали на вальцах при температуре 50–60°C. Вулканизационные характеристики резиновых смесей определяли на виброрезометре Pheo-Line MDR (Prescott Instruments)* при температуре 160°C. Определяли характеристики подвулканизации τ_{s1} , τ_{s2} , оптимум вулканизации τ_{90} , минимальный M_L и максимальный M_{HR} крутящие моменты.

Вулканизацию проводили при температуре 160°C в течение 12 мин. Упругопрочностные свойства резин при растяжении (условную прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, напряжение при удлинении 100% и напряжение при удлинении 300%) определяли по методике.**

Сопротивление раздиру резин определяли на дугообразных образцах с надрезом (метод Г) по методике.*** Усталостную выносливость резин при многократном растяжении определяли по методике.**** Амплитудное значение деформации ϵ_0 составляло 100%.

Стойкость к термическому старению резин оценивали по методике.***** За результат испытания принимали изменение характерного показателя после старения по прочности, по относительному удлинению и по напряжению при 100%-ном удлинении. Первоначально термическое старение резин проводили при рекомендованной для резин на основе бутадиен-стирольных каучуков температуре 100°C в течение 72 ч. Однако для более корректной оценки влияния противостарителей на стойкость резин к окислению старение проводили и при температуре 70°C в течение 24 сут, т. е. в условиях, приближенных к условиям эксплуатации. ФК-БФ исследовали также методом дифференциального термического анализа (ДТА). Параллельно исследовали противостаритель 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенол. Противостарители исследовали в составе каучуков бутадиен-стирольного СКМС-30АРКМ-15 первого сорта, 2-й группы, ГК «Титан» (ОАО «Омский каучук») и бутадиенового СКД марки В (АО Воронежсинтезкаучук).

* ГОСТ 12535–84. Смесей резиновые. Метод определения вулканизационных характеристик на вулканометре.

** ГОСТ 270–75. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении.

*** ГОСТ 262–93. Резина. Определение сопротивления раздиру (раздвоенные, угловые и серповидные образцы).

**** ГОСТ 261–79. Резина. Методы определения усталостной выносливости при многократном растяжении.

***** ГОСТ 9.024–74. Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Резины. Методы испытаний на стойкость к термическому старению.

Эффективность противостарителей оценивали по смещению экзотермических пиков окисления в сторону больших температур. Исследование проводили на термоанализаторе DTG-60 (Shimadzu) в воздушной среде. Скорость нагрева составляла 5 град·мин⁻¹.

Обсуждение результатов

В ИК-спектре ФК-БФ отсутствует полоса поглощения 1157 см⁻¹, соответствующая колебаниям связи Р=О фосфористой кислоты (рис. 1), а также нет четко выраженной полосы поглощения 1115 см⁻¹, которая связана с деформационным колебанием связи Р—Н фосфористой кислоты. Широкая интенсивная полоса поглощения валентных колебаний О—Н-связи 3550–3200 см⁻¹ в ИК-спектре ФК-БФ более отчетливо проявляется, чем в спектре фосфористой кислоты. Она характерна для внутри- и межмолекулярных водородных связей гидроксильных групп. Таким образом, молекулы фосфористой кислоты присоединяются к моноглицидиловому эфиру *трет*-бутилфенола.

Масса образца ФК-БФ практически не убывает до температуры 200°C (рис. 2). ФК-БФ имеет меньшую летучесть по сравнению с противостарителем 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенолом во всем диапазоне температур.

Резиновые смеси, содержащие ФК-БФ, имеют лучшую стойкость к подвулканизации (табл. 1), индукционный период вулканизации в 2 раза больше, чем у резиновой смеси с 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенолом и резиновой смеси без противостарителя. Однако при этом на 58–72% увеличивается время вулканизации. Резины, содержащие ФК-БФ, характеризуются

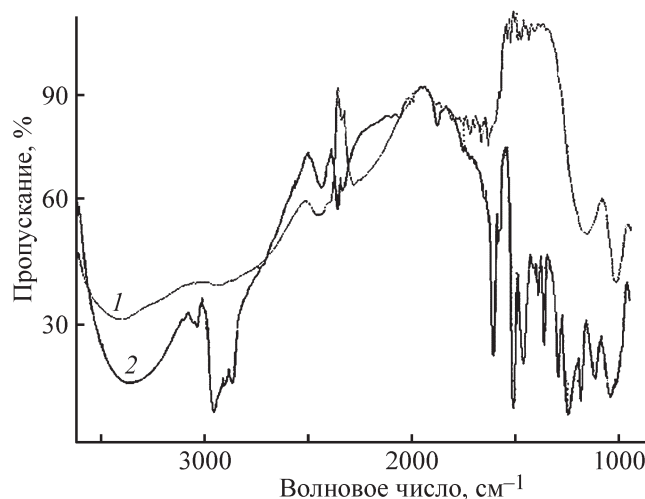


Рис. 1. ИК-спектры образцов фосфористой кислоты (1) и продукта взаимодействия фосфористой кислоты с глицидиловым эфиром *трет*-бутилфенола (2).

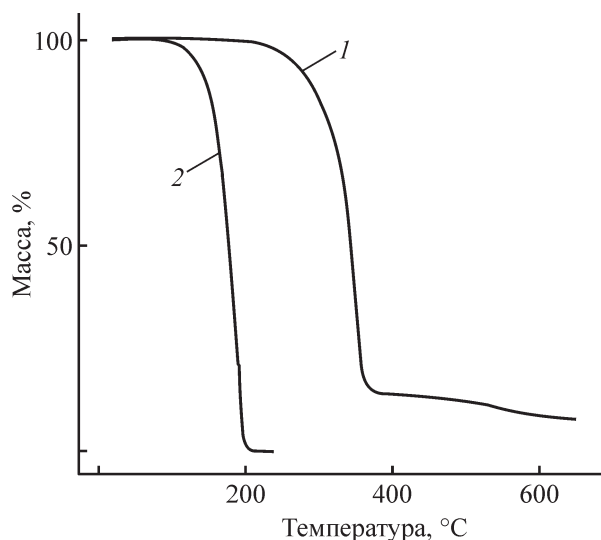


Рис. 2. Зависимость массы продукта взаимодействия фосфористой кислоты с глицидиловым эфиром *трет*-бутилфенола (1) и 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенола (2) от температуры.

большим относительным удлинением при разрыве, высокой усталостной выносливостью при многократ-

ном растяжении и меньшими значениями напряжения при 100%-ном удлинении. Преимущества резин, содержащих ФК-БФ, по сопротивлению раздиру и условной прочности при растяжении перед резиной с 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенолом и резиной без противостарителя незначительны.

Прочность, относительное удлинение и напряжение при удлинении 100% после старения резин с ФК-БФ изменяются меньше, чем с противостарителем 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенолом (табл. 2). Преимущество по стойкости к тепловому старению резин с ФК-БФ наглядно проявляется после старения в мягких условиях при 70°C в течение 24 сут в условиях, приближенных к условиям эксплуатации. Полученные данные свидетельствуют о высокой эффективности ФК-БФ в качестве противостарителя.

Применение ФК-БФ в составе каучуков СКМС-30АРКМ-15 и СКД приводит к большему смещению экзотермического пика окисления в сторону высоких температур, чем применение противостарителя 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенола (табл. 3). Таким образом, результаты, полученные методом ДТА, подтверждают данные термического старения

Таблица 1

Характеристики резин на основе бутадиен-метилстирольного каучука

Показатель	Противостаритель, содержание, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука			
	без добавки	4-метил-2,6-ди- <i>трет</i> -бутилфенол 1.5	продукт взаимодействия фосфористой кислоты с моноглицидиловым эфиром <i>трет</i> -бутилфенола	
			1.5	4.8
Время начала вулканизации τ_{s1} , мин:с	0:39	0:43	1:21	1:24
Время начала вулканизации τ_{s2} , мин:с	0:46	0:58	1:39	1:43
Оптимальное время вулканизации τ_{90} , мин:с	4:48	5:07	7:48	8:33
Минимальный крутящий момент M_L , Н·м	1.60	1.57	1.29	1.18
Максимальный крутящий момент M_{HR} , Н·м	15.49	15.39	11.83	10.69
Условная прочность при растяжении, МПа	11.4	12.3	12.9	13.1
Напряжение при удлинении 100%, МПа	2.8	2.8	2.3	2.1
Напряжение при удлинении 300%, МПа	—	12.0	11.6	9.6
Относительное удлинение при разрыве, %	280	310	370	410
Сопротивление раздиру, кН·м ⁻¹	47	46	48	50
Усталостная выносливость при многократном растяжении при $\epsilon_0 = 100\%$, циклы	230	319	576	713

Примечание. Состав смеси без добавки, мас. ч.: каучук СКМС-30АРКМ-15 — 100.0, сера молотая — 2.0, 2-меркаптобензтиазол — 1.5, дифенилгуанидин — 0.5, белила цинковые — 5.0, кислота стеариновая техническая (стеарин) — 1.5, технический углерод П-514 — 50.0.

В составе смеси исследовали 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенол в дозировке 1.5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука и продукт взаимодействия фосфористой кислоты с моноглицидиловым эфиром *трет*-бутилфенола в дозировках 1.5 и 4.8 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

Таблица 2
Изменения характеристик резин после старения

Показатель	Противостаритель, содержание мас. ч. на 100 мас. ч. каучука			
	без добавки	4-метил-2,6-ди- <i>трет</i> -бутилфенол 1.5	продукт взаимодействия фосфористой кислоты с моноглицидиловым эфиром <i>трет</i> -бутилфенола	
			1.5	4.8
Условия старения 100°C, 72 ч				
Изменение характерного показателя после старения по прочности, %	-10	-11	-10	-8
Изменение характерного показателя после старения по относительному удлинению, %	-46	-48	-45	-43
Изменение характерного показателя после старения по напряжению при удлинении 100%, %	114	123	120	108
Условия старения 70°C, 24 сут				
Изменение характерного показателя после старения по прочности, %	-19	-12	-9	-2
Изменение характерного показателя после старения по относительному удлинению, %	-39	-32	-32	-21
Изменение характерного показателя после старения по напряжению при удлинении 100%, %	70	65	62	54

Примечание. Состав смеси без добавки, мас. ч.: каучук СКМС-30АРКМ-15 — 100.0, сера — 2.0, 2-меркапто-бензотиазол — 1.5, дифенилгуанидин — 0.5, белила цинковые — 5.0, стеарин технический — 1.5, технический углерод П-514 — 50.0.

В составе смеси исследовали 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенол в дозировке 1.5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука и продукт взаимодействия фосфористой кислоты с моноглицидиловым эфиром *трет*-бутилфенола в дозировках 1.5 и 4.8 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

Таблица 3
Температура, соответствующая экзотермическому пику окисления, °С

Каучук	Противостаритель, содержание мас. ч. на 100 мас. ч. каучука			
	без добавки	4-метил-2,6-ди- <i>трет</i> -бутилфенол 1.5	продукт взаимодействия фосфористой кислоты с моноглицидиловым эфиром <i>трет</i> -бутилфенола	
			1.5	4.8
СКМС-30АРКМ-15	172	218	225	227
СКД	217	234	235	243

резин в мягких условиях и свидетельствуют о высокой эффективности ФК-БФ в качестве противостарителя.

Выводы

Продукт взаимодействия фосфористой кислоты с глицидиловым эфиром *трет*-бутилфенола имеет низкую летучесть. Применение продукта взаи-

модействия фосфористой кислоты с глицидиловым эфиром *трет*-бутилфенола в резинах на основе бутадиен-метилстирольного каучука приводит к повышению стойкости к подвулканизации, увеличению оптимума вулканизации, увеличению относительного удлинения при разрыве, уменьшению напряжения при 100%-ном удлинении, повышению усталостной выносливости при многократном растяжении и увеличению стойкости к старению.

Продукт взаимодействия фосфористой кислоты с глицидиловым эфиром *трет*-бутилфенола в качестве противостарителя имеет преимущество по стойкости к старению перед противостарителем 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенолом.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

И. Б. Шилов предложил использовать реакцию между эпоксидным соединением и фосфористой кислотой для получения эфира фосфористой кислоты, предложил применить полученный продукт в качестве противостарителя каучуков и резин; А. И. Хазиев и Л. Ю. Кутявина выбрали оптимальное для синтеза эпоксидное соединение, подобрали условия для синтеза, провели синтез продукта, определили содержание эпоксидных групп в полученном продукте, провели ускоренное тепловое старение; А. А. Бурков провел исследование убыли массы противостарителей в зависимости от температуры термогравиметрическим методом анализа, провел исследования эффективности стабилизаторов методом дифференциального термического анализа; М. А. Вохмянин провел исследование продукта реакции методом инфракрасной спектроскопии.

Информация об авторах

Шилов Иван Борисович, к.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0896-095X>

Хазиев Артур Ильгисович,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3363-155X>

Бурков Андрей Алексеевич, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3627-1262>

Кутявина Людмила Юрьевна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5185-6429>
Вохмянин Михаил Александрович,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3127-1543>

Список литературы

- [1] Rubber compounding: chemistry and applications / Ed. B. Rodgers. Boca Raton: CRC Press, 2015. P. 421. <https://doi.org/10.1201/b18931>
- [2] Huntink N. M., Datta R. N., Noordermeer J. W. M. Addressing durability of rubber compounds // Rubber Chem. Technol. 2004. V. 77. N 3. P. 476–511. <https://doi.org/10.5254/1.3547833>
- [3] Пиотровский К. Б., Тарасова З. Н. Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизатов. М.: Химия, 1980. С. 4, 42.
- [4] Ismail M. N., Yehia A. A., Korium A. A. Preparation and evaluation of some novel organo-phosphorus compounds as antioxidants and antifatigue agents in rubber // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 83. N 14. P. 2984–2992. <https://doi.org/10.1002/app.2327>
- [5] Geeson M. B., Cummins C. C. Phosphoric acid as a precursor to chemicals traditionally synthesized from white phosphorus // Science. 2018. V. 359. N 6382. P. 1383–1385. <https://doi.org/10.1126/science.aar6620>
- [6] Wendels S., Chavez T., Bonnet M., Salmeia K. A., Gaan S. Recent developments in organophosphorus flame retardants containing P-C bond and their applications // Materials. 2017. V. 10. N 7. ID 784. <https://doi.org/10.3390/ma10070784>
- [7] Xu L., Wang W., Yu D. Preparation of a reactive flame retardant and its finishing on cotton fabrics based on click chemistry // RSC Adv. 2017. V. 7. N 4. P. 2044–2050. <https://doi.org/10.1039/C6RA26075F>
- [8] Покровская Е. Н., Портнов Ф. А. Огнебиозащитный состав для древесины с эффективными дымогасящими компонентами // Вестн. МГСУ. 2015. № 10. С. 106–114.
- [9] Пат. РФ 2563457 (опубл. 2015). Устойчивые к гидролизу фосфитные композиции.

СОСТАВ И СВОЙСТВА ВОДНОЙ ФТОРОПЛАСТОВОЙ ДИСПЕРСИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ

© Е. С. Соболева, С. Г. Кошель,* Н. В. Лебедева, Е. А. Индейкин

Ярославский государственный технический университет,
150023, г. Ярославль, Московский пр., д. 88
* E-mail: koshel_sergeri_62@mail.ru

Поступила в Редакцию 10 июля 2021 г.

После доработки 5 ноября 2021 г.

Принята к публикации 7 декабря 2021 г.

Разработан состав водной дисперсии сополимера тетрафторэтилена с этиленом марки Ф-40 для получения металлполимерных покрытий методом катодного электроосаждения. В результате проведенных исследований выбрано катионное поверхностно-активное вещество марки К-76 и установлено, что применение его в концентрациях 3.1–3.3 мас% обеспечивает агрегативную устойчивость водных фторопластовых дисперсий. Рассмотрена реология полученных дисперсий. В области низких скоростей сдвига при содержании в дисперсии 3.2–3.4 мас% поверхностно-активного вещества отмечено явление дилатансии. Из разработанной дисперсии было получено однородное бездефектное покрытие с высокой адгезией по отношению к металлическому образцу, обладающее антифрикционными, противообледенительными, водоотталкивающими свойствами.

Ключевые слова: фторполимерная дисперсия; поверхностно-активные вещества; стабилизация
DOI: 10.31857/S0044461821120033

Фторированные полимерные материалы благодаря повышенной стойкости к различным воздействиям используются для получения покрытий широкого спектра назначения [1, 2]. Однако их применение ограничено из-за сложной технологии переработки и низкой адгезии к металлическим поверхностям [3]. Данные проблемы могут быть решены за счет формирования металлполимерных покрытий из водных дисперсий фторопласта методом катодного электроосаждения [4, 5]. Основной задачей при реализации этого способа получения металлофторопластовых покрытий является создание агрегативно-устойчивых полимерных дисперсий в концентрированных растворах электролитов, желателен с тиксотропными свойствами. Это осложняется высокой гидрофобностью фторуглеродных частиц и широкой кривой распределения по размерам частиц фторопласта. Для получения устойчивой дисперсии фторопласта в электролите с высокой ионной силой необходимо введение поверхностно-активного вещества (ПАВ), обеспечивающего стабилизацию не только за счет

электростатического отталкивания, но и за счет формирования структурно-механического барьера [6]. В настоящее время промышленностью производятся водные суспензии фторопластов марок Ф-4Д, Ф-4ДВ, Ф-4ДУ, Ф-4ДПУ, Ф-4ДП, в состав которых в качестве стабилизатора входят ПАВ ОП-7 и ОП-10, представляющие собой полиэтиленгликолевые эфиры изооктилфенолов. При введении таких суспензий в электролит осаждение фторопласта осуществляется за счет случайного столкновения, а не направленного движения заряженных фторопластовых частиц [7]. Для создания водной фторполимерной дисперсии для реализации процесса катодного электроосаждения в качестве стабилизатора дисперсии необходимо использовать катионное ПАВ.

Цель работы — получение полимерных дисперсий сополимера тетрафторэтилена с этиленом, стабилизированных олигомерным катионным фторированным ПАВ в водной среде, и изучение физико-химических свойств полученных полимерных дисперсий.

Экспериментальная часть

В работе использовался термопластичный фторопласт-40 марки Ш, сополимер тетрафторэтилена с этиленом (ОАО «Пластполимер»). Сополимер содержит не менее 74% (по массе) тетрафторэтилена, средний диаметр частиц 0.5 мкм, масса одной частицы 10^{-8} г, поверхность 0.78 мкм².

Для стабилизации сополимера в водной дисперсионной среде использовались ПАВ: К-76 (ОАО «Пластполимер», х.ч.), которое представляет собой олигомерное ПАВ катионного типа с молекулярной массой 550 $[C_2F_5OC_3F_6OCF_2CF_2SO_2NHC_3H_6N^+ \times H_2C_2H_4OH]Cl^-$; К-9 (ОАО «Пластполимер», х.ч.) — четвертичное аммониевое соединение; ЧАС-Т (ОАО «Пластполимер», х.ч.) — четвертичное аммониевое соединение на основе производного триммера оксида гексафторпропилена $C_{16}H_{20}F_{17}NO_4Cl$; этоний (ООО «Завод синтанолов», х.ч.) — четвертичное аммониевое соединение $C_{30}H_{62}N_2O_4Cl_2$.

Полимерную дисперсию сополимера тетрафторэтилена с этиленом для последующего получения суспензий сополимера в электролите готовили исходя из следующего соотношения компонентов (мас. доля, %): дистиллированная вода, полученная перегонкой водопроводной воды на дистилляторе АДЭа-10-СЗМО (АО «Медоборудование») — 58.8–62.4; фторопластовый порошок (Ф-40) — 35–45; олигомерное катионное ПАВ (К-76) — 3.0–3.5. В стакан перемешивающего устройства ES-8300 (ООО «ПКФ ЭКОХИМ») заливали расчетное количество дистиллированной воды, добавляли необходимое количество ПАВ К-76 и постепенно по мере смачивания вводили необходимое количество сополимера тетрафторэтилена с этиленом — фторопласта Ф-40 в виде порошка. Смешение начинали при частоте вращения 33 с^{-1} в течение 10–15 мин, затем переключали в режим 66 с^{-1} на 1–1.5 ч до получения однородной массы.

Краевой угол θ , образуемый каплей жидкости на твердой поверхности, определяли по профилю капли с помощью горизонтального микроскопа с гониометром СГ-1 (ООО «ИНЕРТЕХ»).*

Для ИК-спектрофотометрического анализа различных видов ПАВ, водных дисперсий сополимера тетрафторэтилена с этиленом и электролитов использовали ИК-Фурье-спектрофотометр RX-1 (Perkin Elmer). Для анализа дисперсий использовали стекла KRS-5 (Perkin Elmer), дисперсии наносили в виде тонкого слоя на стекло, после полного высыхания

проводили анализ.** Обработка спектров проводилась с использованием программы Spektrum (Perkin Elmer).

Агрегативную устойчивость полимерной дисперсии, соответствующую седиментационной, определяли по кинетике седиментации.***

Размер частиц сополимера тетрафторэтилена с этиленом в водных дисперсиях определяли методом ультрамикроскопии с использованием конденсора темного поля. Микрофотографии агрегатов в дисперсии получали с использованием фотоаппарата OlympusGX51.

Для определения равновесной концентрации ПАВ полученную дисперсию сополимера тетрафторэтилена с этиленом подвергали разделению в центрифуге ЦУМ-1 при частоте вращения ротора 133 с^{-1} в течение 10 мин. Содержание олигомерного катионного ПАВ К-76 определяли фотометрическим методом. Для этого отбирали пробу такого объема, чтобы в нем содержалось от 50 до 200 мкг ПАВ, разбавляли ее до 100 мл и переносили в делительную воронку емкостью 250 мл. Приливали 10 мл цитратного буферного раствора, 5 мл раствора 0.1 М HCl (ООО «Химитекс», х.ч.), 2 мл раствора бромфенолового синего, 50 мл хлороформа (ООО «Химитекс», ч.д.а.) и взбалтывали в течение 3 мин. Через 20 мин полученный хлороформный экстракт отфильтровывали и измеряли оптическую плотность фильтрата с помощью фотоэлектрического концентрационного колориметра КФК-2МП (НПО «Лаборкомплект») при длине волны 400 нм в кювете толщиной 50 мм. Количество ПАВ в пробе находили по калибровочному графику.

Для приготовления цитратного буферного раствора растворяли 21 г лимонной кислоты (ООО «Сигма Тек», х.ч.) в 200 мл 1 М раствора NaOH (ООО «Химитекс», х.ч.) и разбавляли полученный раствор 0.1 М раствором HCl до 1000 мл. Для приготовления раствора бромфенолового синего растворяли 0.150 г бромфенолового синего (ООО «Сигма Тек», х.ч.) в 200 мл 0.01 М раствора NaOH и к полученному раствору приливали 0.1 М раствор HCl.

Изучение электрофореза во фторполимерной дисперсии проводили в ячейке Тизелиуса.****

** *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений: практическое пособие / Под ред. А. А. Мальцева; пер. Н. Б. Куплетская, Л. М. Эпштейн. М.: Мир, 1965. С. 51–69.

*** Практикум по коллоидной химии / Под ред. И. С. Лаврова. М.: Высш. шк., 1983. С. 147–149.

**** Практикум по коллоидной химии / Под ред. И. С. Лаврова. М.: Высш. шк., 1983. С. 98–100.

* Практикум по коллоидной химии / Под ред. И. С. Лаврова. М.: Высш. шк., 1983. С. 57–58.

Величину поверхностного натяжения определяли методом отрыва кольца (метод дю-Нуи).

Обсуждение результатов

Как устойчивость дисперсионной системы, так и возможность транспортировки частиц полимера к электроду и их агрегатирование определяются в основном зарядом коллоидных частиц. В водной среде, содержащей ПАВ, заряд на поверхности частиц обычно образуется за счет адсорбции ПАВ [6]. В качестве ПАВ, способных адсорбироваться на поверхности частиц фторопласта, были рассмотрены катионные ПАВ — этоний и фторированные ПАВ типа четвертичных аммониевых солей — К-9, К-76, ЧАС-Т. Результаты определения краевых углов смачивания поверхности фторопласта водой и растворами ПАВ показали, что лучшей смачиваемостью и сродством к фторопласту обладают К-76 и ЧАС-Т, которые представляют собой фторированные ПАВ — фтортензиды [8]:

Значения краевого угла смачивания поверхности фторопласта водой и водными растворами различных ПАВ

Вещество	Вода	Этоний	К-9	К-76	ЧАС-Т
Краевой угол θ	104	83	81	36	10

Изучение спектров поглощения показало, что все ПАВ содержат карбонильную группу, о наличии которой свидетельствуют полосы спектра с максимумом в области $1700\text{--}1750\text{ см}^{-1}$. На ИК-спектрах всех ПАВ, кроме этония, присутствуют полосы, характеризующие наличие иона карбония (1546.41 , 1541.60 , 1540.23) и связи фтор–углерод (для К-9: 1150.12 , 1203.45 , 1233.93 ; для К-76: 1199.10 , 1234.23 ; для ЧАС-Т: 1155.75 , 1233.93). В отличие от других ПАВ К-76 содержит в своем составе сульфогруппу 1371.65 и 1145.23 см^{-1} , что обеспечивает его наибольшую химическую устойчивость.

Для стабилизации фторопласта в дисперсии было выбрано олигомерное катионное фторированное ПАВ К-76, которое содержит в своем составе большое количество различных функциональных групп, вследствие чего сильно сольватировано и занимает большую часть пространства вокруг частиц дисперсной фазы, тем самым создавая структуру, препятствующую коагуляции частиц.

Разрабатываемая фторполимерная дисперсия предназначена для последующего катодного формирования покрытия, поэтому рассмотрено влияние элект-

рического тока на устойчивость ПАВ. Установлено, что при пропускании через водный раствор ПАВ определенного количества электричества (Q) увеличивается незначительно поверхностное натяжение раствора (рис. 1), что связано с естественной убылью ПАВ вследствие его уноса поверхностью образцов. После пропускания тока в количестве $1\text{ А}\cdot\text{ч}^{-1}\cdot\text{дм}^{-3}$ ПАВ коагулировало и выпадало в виде желтого осадка. Анализ спектров поглощения взятых проб осадка и водного раствора ПАВ показал, что химическая структура ПАВ в процессе электролиза остается неизменной. Повышение поверхностного натяжения раствора после пропускания $90\text{ А}\cdot\text{ч}^{-1}\cdot\text{дм}^{-3}$ объясняется естественной убылью ПАВ К-76 в результате включения в покрытие. Для сравнения, ПАВ этоний довольно быстро теряет поверхностную активность при пропускании электрического тока в количестве $30\text{ А}\cdot\text{ч}^{-1}\cdot\text{дм}^{-3}$. Это можно объяснить его разложением в щелочной среде (рН 10–11), которая всегда присутствует на расстоянии 500 мкм от катода.

Установлено, что ПАВ К-76 проявляет большую устойчивость в условиях электролиза и в присутствии сульфатного электролита никелирования.

Эффективность электрофоретического осаждения полимерных дисперсий зависит от заряда частиц, образование которого происходит в результате адсорбции молекул катионных ПАВ на поверхности частиц твердой фазы.

На основании экспериментальных данных определен предел насыщения поверхности частиц фторопластового порошка ПАВ, составляющий $0.468\text{ мкг}\cdot\text{м}^{-2}$, что соответствует 3.2 мас% ПАВ в

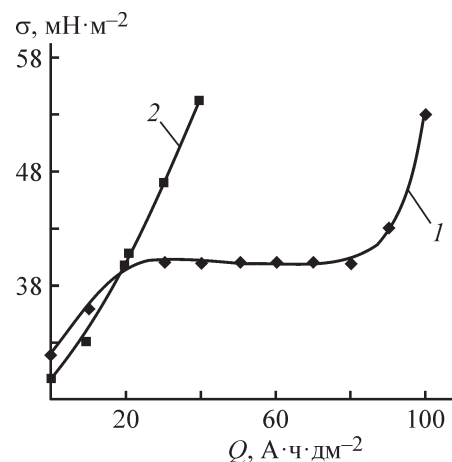


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения от количества пропущенного электричества. рН 4.5, температура 20°C , $i = 1\text{ А}\cdot\text{дм}^{-2}$, концентрация ПАВ — $0.1\text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$. 1 — К-76, 2 — этоний.

дисперсии. Количественные показатели адсорбции ПАВ фактически не изменяются при введении в водную дисперсионную среду сульфатного электролита никелирования.

Определение диапазона концентраций ПАВ, необходимого для стабилизации частиц фторопласта в водной среде, проводили по результатам исследования кинетики седиментации (рис. 2). При введении олигомерного катионного ПАВ менее 2.8% стабилизации дисперсии не происходит, частицы полимера находятся в смеси в несмоленном или частично смоленном дисперсионной средой состоянии. При введении ПАВ в количестве от 2.8 до 3.3% частицы находятся в смоленном состоянии, дисперсия становится стабильной, пригодной для катодного электроосаждения. При повышении содержания ПАВ выше 3.3 мас.% образуется труднодиспергируемый осадок. Такие системы не могут использоваться для катодного электроосаждения.

Значение электрокинетического потенциала частиц сополимера тетрафторэтилена с этиленом возрастает по мере увеличения содержания ПАВ К-76 вплоть до полного насыщения поверхности частиц, соответствующего 3.3 мас.% ПАВ, а затем начинает уменьшаться (рис. 3). Следует отметить, что ПАВ К-76 придает частицам более высокий положительный заряд по сравнению с ПАВ этонием.

Рост электрокинетического потенциала наблюдается с уменьшением концентрации дисперсии при неизменном количестве ПАВ, что объясняется увеличением адсорбции ПАВ на полимерных частицах и их агрегатах. Присутствие концентрированных электролитов в системе всегда приводит к уменьшению

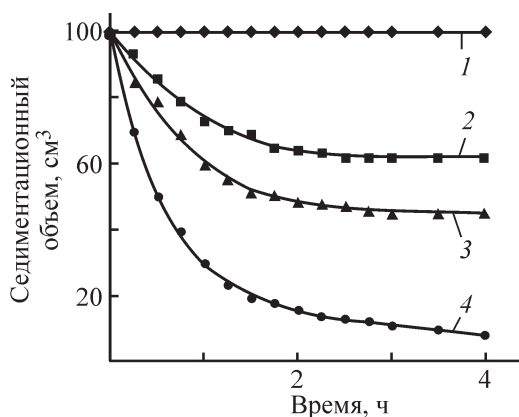


Рис. 2. Кинетика седиментации водных фторполимерных дисперсий, стабилизированных олигомерным ПАВ К-76.

Концентрация ПАВ (мас. доля, %): 1 — 3.1, 2 — 3.2, 3 — 3.3, 4 — 3.4.

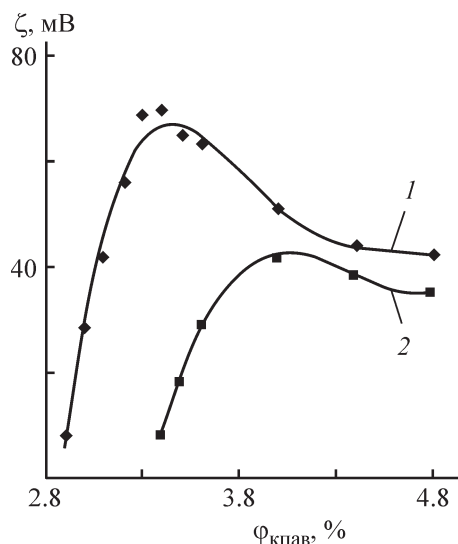


Рис. 3. Зависимость электрокинетического потенциала частиц фторопласта в водной дисперсии от массовой доли ПАВ.

1 — К-76, 2 — этоний.

заряда частиц за счет сжатия диффузного слоя из-за роста ионной силы системы.

Концентрация дисперсионной фазы, присутствие ПАВ в дисперсионной среде отражаются на структуре дисперсии. Результаты исследований реологических свойств фторполимерных дисперсий (рис. 4) позволяют судить о том, что исследуемые полимерные дисперсии являются пластическими или псевдопластическими жидкостями, для которых характерно снижение вязкости с ростом скорости сдвига.*

Кривые течения водных дисперсий, содержащих 3.2 мас.% олигомерного ПАВ и менее, с высоким коэффициентом корреляции описываются уравнением Бингама, а также с высокой степенью точности аппроксимируются двухпараметрическим уравнением Оствальда–Вейля:

$$\eta = k \cdot \gamma^{n-1},$$

где η — динамическая вязкость; γ — скорость деформации; k и n — постоянные, характеризующие свойства материала, обычно определяемые эмпирически.

При повышении содержания ПАВ характер течения с бингамовского изменяется на пластический. Система характеризуется предельным напряжением сдвига (рис. 4, а), т. е. определенной структурной прочностью, связанной с образованием простран-

* Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. Изд. 2-е, перераб. М.: Химия, 1975. С. 328–331.

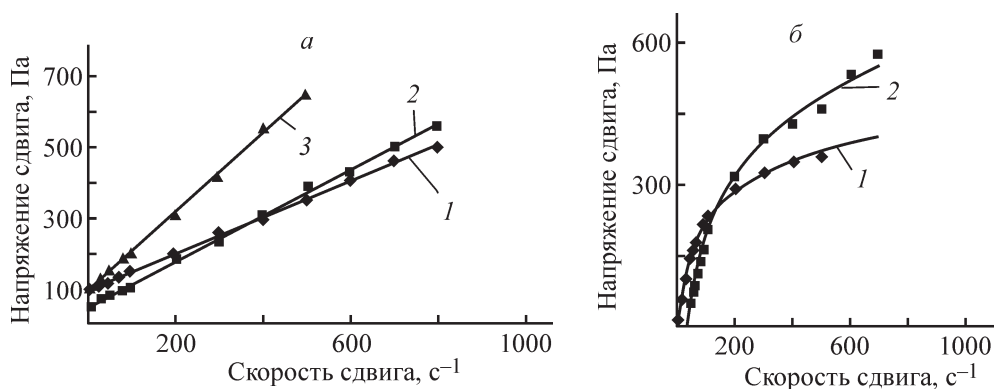


Рис. 4. Кривые течения водных фторполимерных дисперсий, стабилизированных олигомерным ПАВ К-76. Концентрация ПАВ (мас. доля, %): а) 1 — 3.0, 2 — 3.1, 3 — 3.2; б) 1 — 3.3, 2 — 3.4.

ственно-флокуляционной структуры, препятствующей седиментации.

Для концентраций ПАВ больше 3.2 мас% анализ кривых течения (рис. 5) показывает уменьшение показателя n в уравнении от 0.7 до 0.15 (в точке максимума), что свидетельствует о снижении структурирования системы. Отклонение связано с явлением дилатансии, проявляющимся при скоростях сдвига между 100 и 400 с^{-1} . Такие изменения реологических свойств в этой области концентраций олигомерного ПАВ можно объяснить снижением вклада гидрофобных взаимодействий при формировании адсорбционного слоя на поверхности частиц фторопласта, а также разрушением структуры и ориентацией частиц при повышении скорости сдвига. Подобные отклонения от зависимости, которая описывается уравнением Бингама, отмечались и ранее для дисперсных систем именно в области малых скоростей сдвига [9].

Дисперсия, стабилизированная 3.2 мас% ПАВ, обладает самой высокой вязкостью в ряде аналогичных суспензий. Повышение вязкости с ростом концентрации олигомерного ПАВ связано с его пептизирующим действием. До достижения содержания ПАВ в дисперсии 3.2% его количество еще недостаточно для предотвращения образования коагуляционных структур за счет открытых гидрофобных участков поверхности частиц фторопласта. Падение вязкости после максимума связано с разрушением агрегатов и повышением агрегативной устойчивости.

Проведенное исследование позволило разработать рецептуру дисперсии на основе фторопластового порошка сополимера тетрафторэтилена с этиленом и технологию катодного электроосаждения, позволяющие получить однородное бездефектное покрытие, обладающее высокой адгезией с металлическим образцом (рис. 6). Полученные в результате процесса катодного электроосаждения покрытия являются

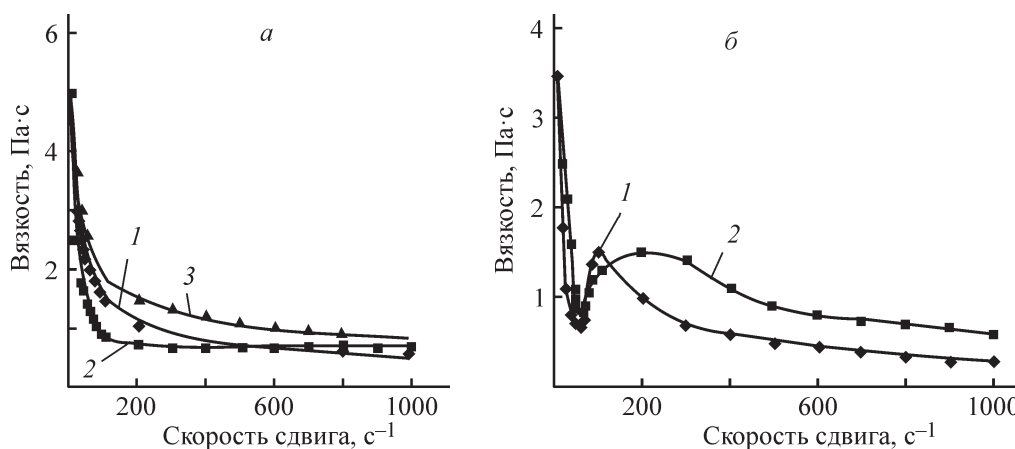


Рис. 5. Изменение вязкости фторполимерных дисперсий, стабилизированных олигомерным ПАВ К-76. Концентрация ПАВ (мас. доля, %): а) 1 — 3.0, 2 — 3.1, 3 — 3.2; б) 1 — 3.3, 2 — 3.4.

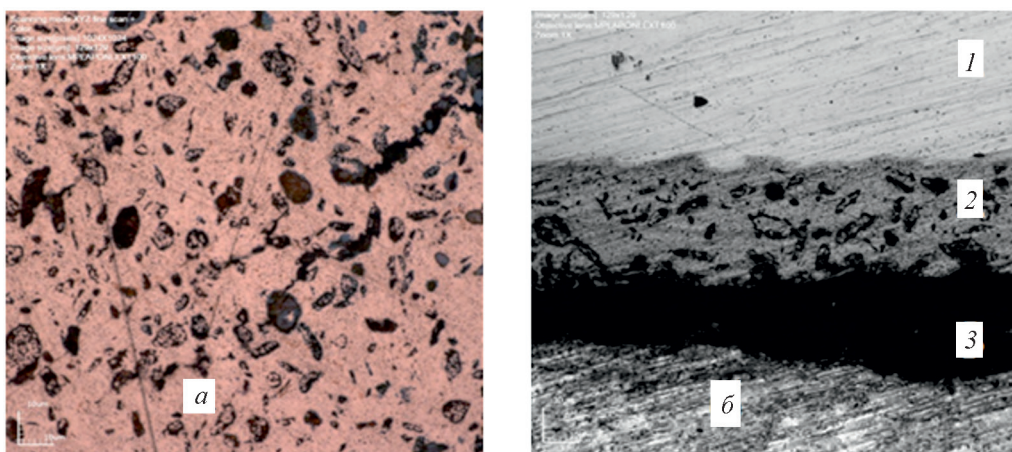


Рис. 6. Микроскопические снимки медьфторопластового покрытия, полученного методом катодного электроосаждения из электролита-суспензии на основе сернокислого электролита меднения ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — $200 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$, H_2SO_4 — $50 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$), и фторопластовой дисперсии на основе сополимера тетрафторэтилена с этиленом.

a — медная матрица с распределенными частицами фторопласта по объему; *б* — поперечный срез покрытия: 1 — стальная подложка, 2 — медный слой с фторопластом, 3 — полимерная фторопластовая пленка.

двухслойными: внутренний слой — композиционный с равномерным распределением полимера в пределах 20–60 об% в металлической матрице (медь) по объему слоя, верхний слой представляет собой чистый фторопласт, который при термообработке (280°C) образует сплошную полимерную фторопластовую пленку, сообщающую покрытию антифрикционные, противообледенительные, водоотталкивающие свойства.

Выводы

Для стабилизации фторполимерной дисперсии, приготовленной из порошка фторопласта и воды, взятых в соотношении 1:1.5, рекомендовано применение фторированного катионного ПАВ К-76. При введении в дисперсию ПАВ К-76 в количестве 3.1–3.3 мас% на поверхности частиц образуется заряд, обеспечивающий, с одной стороны, агрегативную устойчивость полученной фторполимерной дисперсии, а с другой — необходимые условия формирования из нее полимерных композиционных покрытий методом катодного электроосаждения.

Экспериментально доказано, что разработанная рецептура фторопластовой дисперсии в результате реализации процесса катодного электроосаждения позволяет получить однородное бездефектное покрытие, обладающее высокой адгезией с металлическим образцом.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Соболева Елена Савватьевна, к.т.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4596-4634>

Кошель Сергей Георгиевич, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0857-815X>

Лебедева Нина Валентиновна, к.х.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1690-3514>

Индейкин Евгений Азубекирович, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1700-4668>

Список литературы

- [1] *Kakulite K. K., Kandasubramanian B., Panwar S. S.* Advancements in fluoro-based polymers for aggrandizing anti-galling and wear resistant characteristics // *SN Appl. Sci.* 2019. V. 1. N 8. ID 42. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0924-3>
- [2] *Tam J., Jiao Z., Lau J. C. F., Erb U.* Wear stability of superhydrophobic nano Ni-PTFE electrodeposits // *Wear.* 2017. V. 374–375. P. 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2016.12.023>
- [3] *Харитонов А. П., Логинов Б. А.* Прямое фторирование полимерных изделий — от фундаментальных исследований к практическому использованию // *РХЖ.* 2008. Т. 52. № 3. С. 106–111 [*Kharitonov A. P., Loginov B. A.* Direct fluorination of polymer final products: From fundamental study to practical application // *Russ. J. Gen. Chem.* 2009. V. 79. N 3. P. 635–641. <https://doi.org/10.1134/S1070363209030451>].
- [4] *Квасников М. Ю., Уткина И. Ф., Крылова И. А., Романова О. А., Смирнов К. Н.* Получение металлполимерных покрытий сочетанием в одном техноло-

- гическом процессе электролитического осаждения металлов с катодным электроосаждением водорастворяемых олигомерных полиэлектролитов // Хим. пром-сть сегодня. 2014. № 2. С. 51–56.
- [5] *Kostov G., Ameduri B., Boutevin B.* New approaches to the synthesis of functionalized fluorine-containing polymers // *J. Fluorine Chem.* 2002. V. 114. N 2. P. 171–176.
- [6] *Дейнега Ю. Ф., Ульберг З. Р.* Электрофоретические композиционные покрытия. М.: Химия, 1989. С. 34–40.
- [7] *Тетерина Н. М., Халдеев Г. В.* Осаждение никель-тефлоновых композиционных покрытий из сульфатных растворов // *Защита металлов.* 2000. Т. 36. № 5. С. 515–519.
- [8] *Ланге К. Р.* Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / Под ред. Л. П. Зайченко. СПб: Профессия, 2007. С. 65–68.
- [9] *Иванова-Чумакова Л. В., Ребиндер П. А., Крус Г. И.* Особенности деформационного поведения студней желатины // *Коллоид. журн.* 1956. Т. 18. № 6. С. 683–690.
-

ЭКСТРАКЦИОННАЯ ОЧИСТКА ТЯЖЕЛОГО ГАЗОЙЛЯ УСТАНОВКИ ЗАМЕДЛЕННОГО КОКСОВАНИЯ N-МЕТИЛПИРРОЛИДОНОМ

© А. В. Камешков¹, А. А. Гайле^{2,*}, М. Ахмад², А. Р. Воробьева²

¹ ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез»,
187110, Ленинградская обл., Киришский р-н, г. Кириши, ш. Энтузиастов, д. 1

² Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26

* E-mail: gaileaa@mail.ru

Поступила в Редакцию 15 октября 2021 г.

После доработки 18 ноября 2021 г.

Принята к публикации 7 декабря 2021 г.

Приведено описание результатов одноступенчатой экстракционной очистки тяжелого газойля замедленного коксования ОАО «Газпромнефть-Омский НПЗ» от серо- и азотсодержащих компонентов, полиароматических и непредельных углеводородов при массовом соотношении N-метилпирролидон:сырье 0.3:1 и 0.5:1, а также N-метилпирролидоном с 2 мас% воды при массовом соотношении экстрагент:сырье 0.5:1 и экстракционной системой N-метилпирролидон–гептан при массовых соотношениях полярного и неполярного растворителей и сырья 0.5:1 и 0.2:1 соответственно. Описаны физико-химические свойства полученных рафинатов и экстрактов, их состав и степень извлечения компонентов, наличие которых в дизельных и судовых топливах нормативно ограничено экологическими требованиями.

Ключевые слова: тяжелый газойль замедленного коксования; N-метилпирролидон; одноступенчатая экстракция

DOI: 10.31857/S0044461821120045

Замедленное коксование — наиболее востребованный термический процесс переработки тяжелых нефтяных остатков, позволяющий значительно повысить глубину переработки нефти. Несмотря на снижение объема переработки нефти в России в 2020 г. — 270 061.5 тыс. т по сравнению с 285 315.6 тыс. т в 2019 г., загрузка сырьем установок коксования возросла с 11 338.2 до 12 181 тыс. т [1]. Запланировано строительство новых установок замедленного коксования, в том числе в ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез».

Однако газойли установок замедленного коксования, добавляемые к прямогонным фракциям для производства дизельных и судовых топлив, отличаются низким качеством — повышенным содержанием азотистых компонентов, отравляющих катализато-

ры гидрогенизационных процессов, непредельных углеводородов, полимеризация которых прототируется азотсодержащими соединениями, смол и полициклоаренов, закоксовывающих катализаторы. Для проведения каждой из реакций процесса гидроочистки — гидрогенолиза сераорганических компонентов, гидрирования непредельных и ароматических углеводородов — предпочтительно использование специфических для каждого процесса катализаторов и соблюдения различных условий — температуры и давления. Высокое содержание в сырье непредельных и полиароматических углеводородов, гидрирование которых сопровождается экзотермическим эффектом, приводит к значительному возрастанию температуры катализатора процесса гидроочистки. Это в

совокупности с недостаточным количеством подаваемого в зону реакции водорода является причиной ускоренного закоксовывания катализатора, снижения его активности и сокращения межрегенерационного периода до 6 мес и менее. Содержание углерода на катализаторе по истечении этого срока составляет 15–20% [2].

Повышение температуры процесса гидроочистки увеличивает степень обессеривания нефтепродуктов, но приводит к значительному снижению степени гидрирования полициклоаренов [3]. В АО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти» разработана и апробирована на ОАО «Мозырский нефтеперерабатывающий завод» двухстадийная технология получения дизельного топлива с использованием двух реакторов гидроочистки с катализаторами ГП-534 и НМГ-70, а также реактора гидрокрекинга на катализаторе ГКО-1 при невысокой объемной скорости подачи сырья 0.55–0.68 ч⁻¹. Отмечается целесообразность повышения давления до 7–10 МПа [4].

Наиболее трудно подвергаются гидрогенолизу азотсодержащие гетероциклические соединения ароматического характера, а также 4,6-диалкилпроизводные дибензотиофена вследствие стерических препятствий при подходе молекул к активным центрам катализаторов гидроочистки [5].

Азотсодержащие соединения (индол, карбазол), сераорганические компоненты ароматического характера (бензотиофен, дибензотиофен), полициклоарены наиболее легко экстрагируются из модельных систем с *n*-ундеканом *N*-метилпирролидоном при массовом отношении к сырью 1:1 даже одноступенчатой экстракцией [6].

Цель работы — установление степени извлечения серо- и азотсодержащих соединений, полиароматических и непредельных углеводородов при экстракционной очистке тяжелого газойля замедленного коксования установки ОАО «Газпромнефть-Омский НПЗ» с использованием *N*-метилпирролидона и экстракционных систем на его основе.

Экспериментальная часть

Фракционный состав и физико-химические характеристики использованного в работе тяжелого газойля замедленного коксования, полученного в ОАО «Газпромнефть-Омский НПЗ», приведены в табл. 1, 2.

Методы анализа состава сырья и полученных при экстракции продуктов, их физико-химических показателей описаны в работе [7]. Использованный в

Таблица 1

Фракционный состав тяжелого газойля установки замедленного коксования ОАО «Газпромнефть-Омский НПЗ»

% отгона	Температура, °С
0	267.5 (начало кипения)
5	311.3
10	327.9
20	347.5
30	358.0
40	365.7
50	376.0
60	386.0
70	395.9
80	406.4
90	418.1
95	418.2
97.4	418.4 (конец кипения)

работе *N*-метилпирролидон (ч., АО «Экос-1») по физико-химическим показателям (показателю преломления n_D^{20} , плотности) соответствует литературным данным [8].

Одноступенчатые экстракции проводили в термостатированной делительной воронке с мешалкой при 40°С *N*-метилпирролидоном при массовом соотношении *N*-метилпирролидон:сырье 0.3:1 и 0.5:1, *N*-метилпирролидоном с 2 мас% воды при массовом соотношении экстрагент:сырье 0.5:1, а также экстрак-

Таблица 2

Характеристика тяжелого газойля установки замедленного коксования ОАО «Газпромнефть-Омский НПЗ»

Показатель	Значение показателей
Бромное число, г Вг ₂ /100 г	19.1
Содержание серы, мас%	0.926
Содержание азота, мг·кг ⁻¹	3420
Содержание ароматических углеводородов, мас%:	46.7
в том числе моноароматические	10.0
диароматические	24.2
три ⁺ -ароматические	12.5
Цетановый индекс	33.7
Плотность при 25°С, кг·м ⁻³	915.6
Показатель преломления n_D^{20}	1.5565

ционной системой *N*-метилпирролидон–гептан при массовых соотношениях полярного и неполярного растворителей и сырья 0.5:1 и 0.2:1 соответственно. Удаление *N*-метилпирролидона из рафинатной фазы проводили трехступенчатой рекстракцией в перекрестном токе дистиллированной водой при объемном соотношении к рафинатной фазе 2:1. Из экстрактной и рафинатной фаз гептан, а также *N*-метилпирролидон из экстрактной фазы отгоняли дистилляцией.

Обсуждение результатов

Образец тяжелого газойля замедленного коксования, использованный в работе, имеет достаточно высокую температуру начала кипения, позволяющую использовать *N*-метилпирролидон без опасности его «замасливания» при регенерации экстрагента ректификацией из-за образования гомогенных азеотропов с экстрагируемыми компонентами ароматического характера. Гомогенные азеотропы *N*-метилпирролидон может образовывать с компонентами нефтяных фракций с температурой кипения ниже 230°C [9].

Содержание азота в сырье значительно выше, чем в газойле висбрекинга ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» — 3420 и 380 мг·кг⁻¹ соответственно [10]. Это можно объяснить более высокой степенью конверсии и деструкции алкильных заместителей гомологов азотсодержащих гетероциклических соединений и порфиринов в более длительном процессе замедленного коксования. Содержание серы в сырье, наоборот, ниже, чем в газойле висбрекинга — 0.926 и 1.896 мас% соответственно [10], что обусловлено переработкой малосернистых нефтей в ОАО «Газпромнефть-Омский НПЗ» со средним содержанием серы 0.49 мас%, в то время как в нефтях, поставляемых в ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез», оно составляет 1.40 мас% [11]. Суммарное содержание ди- и три⁺-ароматических углеводородов в газойле замедленного коксования почти в 3 раза выше, чем в газойле висбрекинга [10], что обусловлено утяжеленным фракционным составом сырья, использованного в данной работе.

Характеристика рафинатов и экстрактов, полученных при экстракционной очистке тяжелого газойля замедленного коксования, представлена в табл. 3. Снижение показателей преломления и плотности рафинатов, значительное увеличение цетановых индексов во всех опытах свидетельствует о существенном удалении полиароматических углеводородов, а также гетероциклических компонентов ароматического характера, что согласуется с результатами определения

состава полученных рафинатов. По степени извлечения экстрагируемые компоненты во всех опытах экстракции располагаются в ряд азотистые соединения > три⁺-ароматические углеводороды > диароматические углеводороды > сернистые соединения > > непредельные углеводороды > моноароматические углеводороды.

Азоторганические соединения представлены в нефтях и нефтепродуктах гетероциклическими соединениями ароматического характера, как основаниями — алкилзамещенными производными хинолина, бензо- и дибензохинолинов, азапиренов, так и нейтральными компонентами — гомологами пиррола, индола, карбазола [12, 13]. При термических процессах происходит деструкция алкильных заместителей, и азоторганические соединения переходят в состав дистиллятных фракций, являются ядами каталитических систем, что необходимо учитывать при выборе процессов их облагораживания [14]. Азотсодержащие гетероциклические соединения ароматического характера проявляют более сильную электронодонорную способность по сравнению с аналогичными аренами благодаря сопряжению неподеленной электронной пары азота с двойными связями ароматических колец, образуют более стабильные π -комплексы с *N*-метилпирролидоном. Гомологи пиррола, индола, карбазола способны и к образованию водородных связей с молекулами *N*-метилпирролидона. Кроме того, для азотистых соединений в отличие от аренов проявляется и ориентационное взаимодействие с *N*-метилпирролидоном, имеющим дипольный момент 4.09 D [8, с. 52]. По этим причинам азотистые компоненты газойлей замедленного коксования экстрагируются легче, чем ароматические углеводороды.

Сераорганические соединения, в которые входит тиофеновая сера, также образуют более стабильные π -комплексы с апротонными полярными растворителями, чем арены с тем же числом циклов, из-за сопряжения неподеленных пар электронов серы с двойными связями тиофенового цикла [6]. Однако сераорганические соединения в составе газойлей замедленного коксования не только ароматического характера, но и насыщенные тиацикланы, диалкилсульфиды, которые труднее экстрагируются апротонными растворителями типа *N*-метилпирролидона [15]. Поэтому суммарная степень извлечения сераорганических компонентов ниже, чем ди- и три⁺-ароматических углеводородов. Электронодонорная способность аренов и стабильность π -комплексов с электроноакцепторными растворителями возрастает с увеличением числа ароматических колец в

Таблица 3

Характеристика рафинатов и экстрактов, полученных одноступенчатой экстракционной очисткой тяжелого газойля замедленного коксования при 40°C селективными растворителями на основе N-метилпирролидона

Показатель	Опыт			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Состав экстрагента или экстракционной системы	N-Метил-пирролидон	N-Метил-пирролидон	N-метил-пирролидон–вода 98/2 мас%	N-Метил-пирролидон–гептан
Массовое соотношение: экстрагент:сырье	0.3:1	0.5:1	0.5:1	0.5:1
гептан:сырье	0	0	0	0.2:1
Характеристика рафинатов				
Выход рафината, мас%	58.9	46.9	52.7	55.8
Показатель преломления n_D^{20}	1.5320	1.5190	1.5165	1.5255
Плотность при 25°C, кг·м ⁻³	911.0	904.3	892.1	897.9
Содержание серы, мас%	0.764	0.642	0.642	0.739
Содержание азота, ppm	1794	1484	1084	1784
Содержание ароматических углеводородов, мас%:	37.4	32.6	31.7	35.9
в том числе моноароматические	10.8	10.5	11.2	10.6
диароматические	19.0	15.5	15.1	18.0
три ⁺ -ароматические	7.6	6.6	5.4	7.3
Бромное число, г Вг/ 100 г	18.8	15.1	15.9	17.1
Кинематическая вязкость, мм ² ·с ⁻¹ :				
при 25°C	39.1	39.1	38.8	33.0
при 40°C	16.5	15.2	15.1	14.2
Цетановый индекс	41.3	42.8	45.7	44.2
Степень извлечения, мас%:				
сернистых соединений	51.4	67.5	63.5	55.5
азотистых соединений	69.1	79.7	83.3	70.9
моноароматических углеводородов	36.4	50.8	41.0	40.9
диароматических углеводородов	53.8	70.0	67.1	58.5
три ⁺ -ароматических углеводородов	64.2	75.2	77.2	67.4
непредельных углеводородов	42.0	63.0	56.1	50.0
Характеристика экстрактов				
Выход экстракта, мас%	41.1	53.1	47.3	44.2
Плотность при 25°C, кг·м ⁻³	1010	993	1018	1019
Содержание серы, мас%	1.160	1.176	1.242	1.162
Содержание азота, ppm	5750	5130	6020	5480
Содержание ароматических углеводородов, мас%:	59.9	59.2	63.4	60.3
в том числе моноароматические	8.8	9.6	8.7	9.2
диароматические	31.6	31.9	34.3	32.1
три ⁺ -ароматические	19.5	17.7	20.4	19.0
Индекс корреляции	99.7	91.5	103.4	103.8

их молекулах [16], поэтому степень извлечения ди- и три⁺-ароматических углеводородов при экстракции N-метилпирролидоном выше, чем моноароматических.

Степень извлечения непредельных углеводородов рассчитывали исходя из допущения, что в их молекулах содержится лишь одна двойная связь, с учетом значений бромного числа и выхода экстрактов. При этом оказалось, что олефины экстрагируются легче, чем моноароматические углеводороды. Возможные объяснения этого результата: кроме моноолефинов в газойле могут присутствовать диеновые углеводороды, а также то, что непредельные углеводороды в основном низкокипящие, с меньшим числом углеродных атомов по сравнению с моноароматическими углеводородами.

Добавление 2 мас% воды к N-метилпирролидону приводит к повышению селективности экстрагента и выхода рафината, а также степени извлечения азотистых соединений и три⁺-ароматических углеводородов. Использование экстракционной системы N-метилпирролидон–гептан также повышает коэффициенты разделения компонентов, что было установлено ранее на примере экстракции аренов из модельных смесей с насыщенными углеводородами 2-метоксиэтанолом и экстракционными системами, включающими неполярный растворитель — пентан [17]. Увеличение селективности приводит к повышению выхода рафината, но качество рафината, степень извлечения нежелательных компонентов снижается.

Ароматические экстракты характеризуются высокой плотностью и индексами корреляции (в опыте № 3 выше 1000 кг·м⁻³ и более 103 соответственно) и могут использоваться для производства технического углерода и пластификаторов в шинной промышленности. Индекс корреляции (ИК) рассчитывали по формуле [18]

$$\text{ИК} = \frac{48640}{273 + t_{50}} + 473.7\rho_{16}^{16} - 456.8,$$

где t_{50} — температура 50%-ного отгона сырья (°C), ρ_{16}^{16} — относительная плотность сырья при 16°C (г·см⁻³).

Важно отметить, что достаточно высокая степень обессеривания тяжелого газойля замедленного коксования при одноступенчатой экстракции N-метилпирролидоном обеспечивается при низком массовом соотношении к сырью 0.5:1. Экстракционная очистка прямогонных фракций

осуществляется значительно труднее. Так, степень извлечения серы 55.6 мас% при экстракционном облагораживании тяжелой части дизельной фракции N-метилпирролидоном достигается лишь при объемном соотношении экстрагента и сырья 2.5:1, или около 3:1 по массе, т. е. в 6 раз большем, чем при очистке газойля замедленного коксования [19]. Такие различия в легкости облагораживания прямогонных фракций и вторичных продуктов термической переработки нефтяных остатков объясняются деструкцией алкильных заместителей молекул аренов и гетероциклических компонентов по β-правилу по связи С—С между первым и вторым атомами углерода с образованием метильных производных и алкенов [20].

Коэффициенты активности метилпроизводных аренов и гетероциклических соединений в N-метилпирролидоне значительно ниже, чем аналогов с длинными алкильными заместителями, что приводит к повышению селективности при экстракции.

Выводы

Одноступенчатая экстракционная очистка тяжелого газойля замедленного коксования N-метилпирролидоном или его смесью с 2 мас% воды при массовом соотношении к сырью 0.5:1 обеспечивает степень извлечения азотистых компонентов, ди- и три⁺-ароматических углеводородов, сернистых соединений и олефинов на уровне 80–83, 67–70, 75–77, 63–67 и 56–63 мас% соответственно, цетановый индекс рафината повышается на 12 цетановых единиц. Подобная степень обессеривания прямогонной утяжеленной дизельной фракции N-метилпирролидоном достигается при массовом соотношении экстрагента и сырья около 3:1, что обусловлено крекингом алкильных заместителей компонентов ароматического характера при температуре процесса замедленного коксования с образованием легкоэкстрагируемых метильных производных полициклоаренов и гетероциклических соединений.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

А. В. Камешков – постановка задач и плана исследования; А. А. Гайле — написание текста статьи; М. Ахмад – сбор литературных данных, анализ сы-

ря; А. Р. Воробьева — проведение экстракционных экспериментов и теоретических расчетов, анализ полученных продуктов.

Информация об авторах

Камешков Алексей Викторович, к.т.н., директор технический ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез»,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6542-2798>

Гайле Александр Александрович, д.х.н., проф., профессор кафедры технологии нефтехимических и углехимических производств, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1897-8053>

Ахмад Мария,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0412-8373>

Воробьева Анастасия Романовна,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1997-4089>

Список литературы

- [1] *Никифорова А., Карина О., Виноходов А., Моргунов М.* Основные показатели работы нефтеперерабатывающей отрасли в 2020 году // ТЭК России. 2021. № 6. С. 25–53.
- [2] *Смирнов В. К., Теляшев Э. Г., Ирисова К. Н.* Гидрооблагораживание дистиллятов вторичного происхождения // Нефтегазопереработка — 2009: международная научно-практическая конференция (Уфа, 27 мая 2009 г.): Материалы конференции. Уфа: Изд-во ГУП ИНХП РБ, 2009. С. 124–125.
- [3] *Зуйков А. В., Чернышева Е. А., Сидоров Ю. В.* Влияние параметров процесса гидроочистки на степень обессеривания и гидрирования полициклических ароматических углеводородов // Тр. РГУ нефти и газа. 2012. № 2. С. 130–139.
- [4] *Хавкин В. А.* Гидрогенизационные процессы переработки нефти с получением дизельного топлива современного уровня качества // Мир нефтепродуктов. 2018. № 5. С. 18–20.
- [5] *Stanislaus A., Marafi A., Rana M. S.* Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production // Catal. Today. 2010. V. 153. P. 1–68. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.05.011>
- [6] *Верещагин А. В., Гайле А. А., Клементьев В. Н., Фатун Д. А.* Фазовое равновесие жидкость–жидкость в трехкомпонентных системах н-ундеканарен (или гетероциклическое соединение)–N-метилпирролидон // Нефтеперераб. и нефтехимия. 2017. № 11. С. 17–21.
- [7] *Камешков А. В., Гайле А. А., Ахмад М., Воробьева А. Р., Башмаков П. Ю.* Многоступенчатая экстракционная очистка газойля висбрекинга N,N-диметилформамидом // ЖПХ. 2021. Т. 94. № 8. С. 1079–1085. <https://doi.org/10.31857/S0044461821080144> [*Kameshkov A. V., Gaile A. A., Ahmad M., Vorob'eva A. R., Bashmakov P. Yu.* Multi-Stage Extractive Purification of Visbreaking Gas Oil with N,N-Dimethylformamide // Russ. J. Appl. Chem. 2021. V. 94. N 8. P. 1167–1173. <https://doi.org/10.1134/S1070427221080198>].
- [8] *Гайле А. А., Залищевский Г. Д.* N-метилпирролидон. Получение, свойства и применение в качестве селективного растворителя. СПб: Химиздат, 2005. С. 38–40, 53.
- [9] *Камешков А. В., Гайле А. А., Клементьев В. Н., Усанова С. Д.* Образование азеотропных смесей N-метилпирролидона с углеводородами // Изв. СПбГТИ (ТУ). 2021. № 56. С. 12–16.
- [10] *Камешков А. В., Гайле А. А., Ахмад М., Клементьев В. Н., Воробьева А. Р., Башмаков П. Ю.* Экстракционная очистка газойля висбрекинга ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» N,N-диметилформамидом // Нефтеперераб. и нефтехимия. 2021. № 2. С. 9–13.
- [11] *Давыдов Б. Н.* Ассортимент, структура и качество нефтей, поставляемых на НПЗ России // Мир нефтепродуктов. 2016. № 7. С. 4–11.
- [12] *Большаков Г. Ф.* Азоторганические соединения нефти. Новосибирск: Наука, 1988. С. 212.
- [13] *Аюрова А. М., Герасимова Н. Н.* Азоторганические основания высокопарафинистой нефти и полученного из нее асфальтосмолопарафинового отложения // Химия в интересах устойчив. развития. 2017. Т. 25. № 3. С. 343–349.
- [14] *Воронцовская Н. Г., Певнева Г. С., Корнеев Д. С., Головкин А. К.* Термические превращения нефтяных компонентов // Тез. докл. Междунар. конф. «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций» и «Химия нефти и газа» в рамках Междунар. симп. «Иерархические материалы, разработка и приложения для новых технологий и надежных конструкций», 1–5 октября 2018 г. Томск: Изд. Дом ТГУ, 2018. С. 693.
- [15] *Бурмистрова Д. А., Кузьмин В. В., Смолянинов И. В., Берберова Н. Т.* N-метилпирролидон — селективный растворитель окислительной сероочистки легких бензиновых фракций // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62. № 12. С. 57–64.
- [16] *Гайле А. А., Семенов Л. В.* Селективность экстрагентов в процессах разделения и очистки углеводородсодержащего сырья // Wissenschaftliche Zeitschrift TH Leuna — Merseburg. 1990. Bd 32. N 4. S. 517–528.
- [17] *Гайле А. А., Кайфаджян Е. А., Семенов Л. В., Соменов В. Е., Галичева Л. Е.* Экстракция аромати-

- ческих углеводородов из модельных углеводородных систем 2-метоксиэтанолом и его смесями с пентаном // ЖПХ. 1998. Т. 71. № 12. С. 2002–2007.
- [18] *Гюльмисарян Т. Г., Гилязетдинов Л. П.* Сырье для производства углеродных печных саж. М.: Химия, 1975. С. 23–24.
- [19] *Колбин В. А., Дезорцев С. В., Теляшев Э. Г.* Экстракционное облагораживание тяжелого компонента дизельного топлива N-метилпирролидоном // Башкир. хим. журн. 2016. № 1. С. 3–6.
- [20] *Заботин Л. И.* Химия и технология вторичных процессов переработки нефти. Самара: СамГТУ, 2014. С. 15.
-

НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ КОБАЛЬТИТ ЛАНТАНА КАК МАТЕРИАЛ ДЛЯ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

© В. Т. Чумакова¹, А. В. Марикуца², М. Н. Румянцева^{2,*}

¹ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, факультет наук о материалах, 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 73

² Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет, 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

* E-mail: roum@inorg.chem.msu.ru

Поступила в Редакцию 24 октября 2021 г.

После доработки 29 ноября 2021 г.

Принята к публикации 5 декабря 2021 г.

Нанокристаллический LaCoO₃ получен золь-гель методом с использованием микроволнового излучения, охарактеризован методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции азота, термопрограммируемого восстановления водородом и опробован в качестве чувствительного материала для детектирования CO и NH₃. Выявлена зависимость фазового состава и параметров микроструктуры LaCoO₃ от условий синтеза — температуры и времени отжига. Полученный LaCoO₃ характеризуется высоким сенсорным откликом при детектировании CO и NH₃.

Ключевые слова: газы сенсоры; полупроводниковые материалы; сложные оксиды; золь-гель метод
DOI: 10.31857/S0044461821120057

Актуальность проблемы разработки новых материалов для газовых сенсоров вызвана усиливающимися требованиями к качеству воздуха, в частности регламентирующими содержание основных загрязнителей CO, H₂S, NO₂, NH₃ в воздухе рабочей зоны и населенных мест.* Полупроводниковые газовые сенсоры находят широкое применение для мониторинга качества воздуха, для обнаружения утечек токсичных и взрывоопасных газов и т. д. Принцип действия полупроводниковых газовых сенсоров основан на изменении их электрического сопротивления в зависимо-

сти от состава окружающей атмосферы в результате адсорбции детектируемых газов и окислительно-восстановительных реакций с участием кислорода, хемосорбированного на поверхности полупроводниковых оксидов металлов [1–4]. В настоящее время в качестве чувствительных материалов для этого типа сенсоров исследуются различные сложные оксиды, в том числе со структурой перовскита с общей формулой ABO₃ (A — катионы щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов, B — катионы переходных металлов). Структура перовскита представляет собой трехмерный каркас, построенный из октаэдров с катионами меньшего размера BO₆, в пустотах которого находятся катионы большего размера A [5]. Сложные оксиды ABO₃ склонны к искажению структуры, которое сопровождается отклонением состава от стехиометрического [6]. Возможность изменения состава и

* ГН 2.2.5.3532–18. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны; ГН 2.1.6.3492–17. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе городских и сельских поселений.

структуры путем частичного замещения катионов в обеих позициях позволяет регулировать электрофизические и сенсорные свойства перовскитов, что дает дополнительные преимущества перед бинарными полупроводниковыми оксидами [5].

Сложный оксид LaCoO_3 является полупроводником p -типа, величина его сопротивления при комнатной температуре составляет 10^5 – 10^6 Ом, указанная величина относительно низкая по сравнению с другими сложными оксидами со структурой перовскита [3]. Ширина запрещенной зоны 0.5–0.6 эВ [7]. При комнатной температуре структура LaCoO_3 отвечает ромбодрической сингонии (группа $R3c$) с параметрами элементарной ячейки $a = 5.4 \text{ \AA}$ и $c = 13.1 \text{ \AA}$ [8]. Катионы La^{3+} отвечают за стабильность структуры, катионы Co^{3+} являются активными центрами и могут участвовать в каталитических реакциях, частично изменяя степень окисления. Известно, что при температуре 500 К происходит частичный переход катионов Co^{3+} из низкоспинового состояния в высокоспиновое, который сопровождается изменением полупроводникового характера проводимости на металлический [9–12]. Показано, что LaCoO_3 обладает сенсорной чувствительностью при детектировании газов-окислителей (NO_2) [13, 14] и газов-восстановителей (CO , NH_3) [15–22].

Поскольку сенсорные свойства сложных оксидов связаны с процессами, происходящими на поверхности, повышение их сенсорной чувствительности может быть достигнуто за счет уменьшения размеров частиц и увеличения удельной площади поверхности. Для получения материалов с малым размером частиц применяют методы осаждения из растворов, в том числе золь-гель метод. Основными преимуществами золь-гель метода перед твердофазным синтезом являются возможность получения однородных частиц малого размера и относительно низкая температура отжига (~ 500 – 700°C по сравнению с ~ 1000 – 1100°C , необходимой при твердофазном синтезе) [16, 19, 23].

Цель работы — синтез высокодисперсного LaCoO_3 со структурой перовскита, обладающего газовой чувствительностью к основным загрязнителям воздуха в условиях переменной влажности, и установление закономерностей изменения сенсорных свойств в зависимости от состава и структуры.

Экспериментальная часть

Нанокристаллический LaCoO_3 синтезировали золь-гель методом, как описано в [17]. В качестве прекурсоров использовали нитраты металлов $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ООО «АО Реахим», ч.д.а.),

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ООО «АО Реахим», ч.), в качестве комплексообразователя — этилендиамин ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$) (Sigma-Aldrich, ReagentPlus, $\geq 99\%$, кат. № E26266). Были приготовлены растворы 0.8 М $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.8 М $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 2.5 М $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ в абсолютном этаноле (Sigma-Aldrich, кат. № 493511), которые перемешивали отдельно в течение 20 мин. После смешивания растворов и достижения pH 9–10 полученный раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч до достижения pH 7. Полученный золь выдерживали в микроволновом излучении (145 Вт) в микроволновой печи СВЧ до образования геля и частичного испарения растворителя. Экспозицию в микроволновом излучении проводили в течение 25 с интервалом 1 мин, чтобы поддерживать температуру раствора около 70°C [17]. Полученный гель сушили в сушильном шкафу при температуре 80– 100°C в течение 2–3 ч до полного испарения растворителя, затем отжигали в печи при 200°C в течение 8 ч. Полученный ксерогель отжигали при температурах 500, 550 или 600°C в течение 6 ч для определения условий образования кристаллической фазы. Время отжига при 600°C также варьировали от 3 до 24 ч для выяснения оптимальных условий получения нанокристаллических образцов с максимальной чувствительностью.

Фазовый состав образцов исследовали методом рентгеновской дифракции. Регистрацию рентгенограмм проводили при комнатной температуре на автоматическом порошковом дифрактометре ДРОН-3М (АО «ИЦ «Буревестник», СоК-излучение, $\lambda = 1.7903 \text{ \AA}$), интервал углов $2\theta = 20$ – 80° , шаг сканирования 0.05° . Фазовый состав устанавливали на основе баз данных PDF-1 и PDF-2. Анализ и обработку рентгенографических данных проводили при помощи программы STOE WINXPOW. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) оценивали по формуле Шеррера.

Удельную площадь поверхности определяли методом низкотемпературной адсорбции азота. Перед измерениями образцы выдерживали при температуре 300°C в течение 30 мин и далее охлаждали до комнатной температуры в атмосфере He. Погрешность определения удельной площади поверхности, установленная из трех независимых измерений для каждого образца, не превышала $1 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Исследование активных окислительных центров проводили методом термопрограммируемого восстановления водородом (ТПВ) с использованием газовой смеси H_2 :Ar (10% H_2), температурный интервал 20– 900°C , скорость нагревания $5 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$. Калибровочные измерения проводили для стандартного образца

Ag₂O (Micromeritics), поглощение H₂ 93 ± 3 мл·г⁻¹ при н. у.). Определение удельной площади поверхности и исследования методом ТПВ проводили на хемосорбционном анализаторе Chemisorb 2750 (Micromeritics) с использованием программного обеспечения Chemisoft.

Морфологию и микроструктуру образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе JEOL JSM-7100 F. Определение размеров частиц и агломератов проводили с помощью программного обеспечения PC-SEM version 5.1.0.13.

Для исследования сенсорных свойств ~5 мг вещества смешивали с органическим связующим — терпинеолом (Sigma-Aldrich, кат. № 432628) (0.03 мл) и в виде пасты наносили на подложки из Al₂O₃ (размер 0.3 × 0.2 мм) с платиновыми контактами и платиновыми нагревателями [24]. Пасту наносили послойно (5 слоев, общая толщина 1.0–1.2 мкм), каждый слой сушили при 300°C в течение 3 мин с использованием нагревателя подложки. Перед исследованиями полученные толстые пленки отжигали в ячейке при 500°C для удаления органического связующего. Сенсорные измерения проводили в проточной измерительной ячейке при температурах 50–500°C с использованием газовых смесей CO:N₂ (5100 ± 50 ppm) и NH₃:N₂ (1100 ± 10 ppm). Контроль потоков газов осуществляли с помощью контроллеров EL-FLOW (Bronkhorst). В процессе измерений для достижения необходимых концентраций детектируемых газов потоки указанных газовых смесей смешивали с потоком чистого воздуха (общая скорость потока 100 мл·мин⁻¹). Для каждой температуры измерений и каждой концентрации детектируемого газа проводили 5 последовательных циклов измерений. Величину сенсорного

сигнала рассчитывали как $S = 100\% \cdot (R_{\text{gas}} - R_{\text{air}}) / R_{\text{air}}$, где R_{air} — сопротивление в чистом воздухе, R_{gas} — сопротивление в присутствии детектируемого газа. Относительная погрешность измерения сенсорного сигнала составила 3%.

Обсуждение результатов

По данным рентгеновской дифракции, образцы, полученные при температуре отжига 500°C, являлись рентгеноаморфными (рис. 1, а). При температуре отжига 550°C наблюдалось образование смеси кристаллических фаз LaCoO₃ и простых оксидов La₂O₃ и Co₃O₄, что свидетельствует о неполном протекании реакции образования сложного оксида. Повышение температуры отжига до 600°C привело к формированию однофазного LaCoO₃ со структурой перовскита в ромбоэдрической сингонии (группа *R3c*, ICDD 84-0848). Таким образом, в процессе золь-гель синтеза с использованием этилендиамина в качестве комплексообразователя фаза LaCoO₃ со структурой перовскита полностью формируется при 600°C.

Рассчитанный из формулы Шеррера средний размер ОКР образцов LaCoO₃, полученных при температуре отжига 600°C, составил 15–27 нм. С увеличением времени отжига размер ОКР увеличивается (рис. 1, б; табл. 1). Удельная площадь поверхности образцов LaCoO₃ составила 10–15 м²·г⁻¹ и с увеличением времени отжига не изменялась в пределах погрешности, что может быть обусловлено формированием агломератов.

По данным сканирующей электронной микроскопии, образцы LaCoO₃, полученные при различном времени отжига при 600°C (рис. 2), состоят из частиц 65–75 нм, которые объединены в более крупные агло-

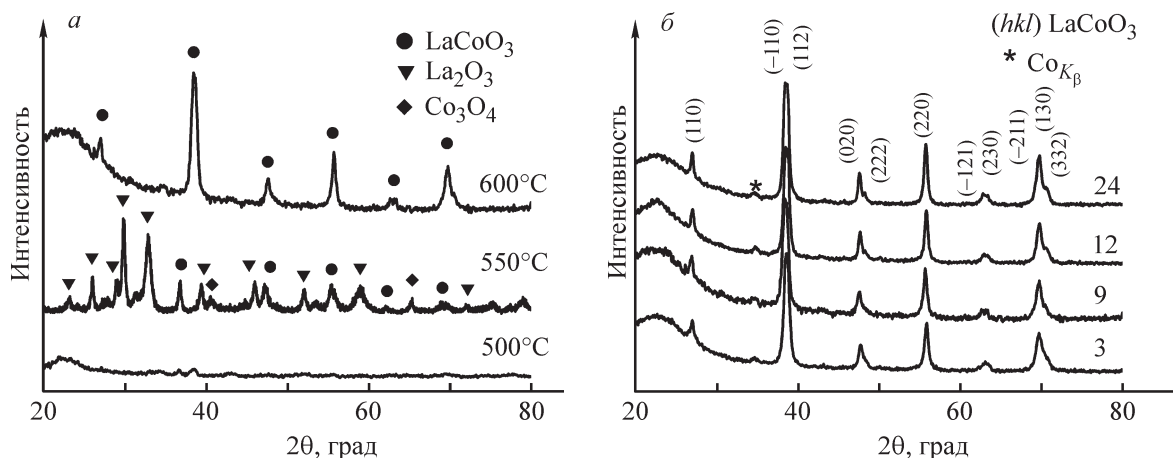


Рис. 1. Рентгенограммы образцов LaCoO₃, полученных при температурах отжига 500–600°C (а), при температуре 600°C и времени отжига 5–24 ч (б).

Таблица 1
Фазовый состав и параметры микроструктуры синтезированных образцов

Температура отжига, °С	Время отжига, ч	Фазовый состав	Размер области когерентного рассеяния (ОКР), нм	Удельная площадь поверхности, ±1 м ² ·г ⁻¹
500	5	Аморфный	—	—
550	5	LaCoO ₃ , La ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄	—	—
600	3	LaCoO ₃	15 ± 1	10
	5		20 ± 2	15
	9		22 ± 2	10
	12		24 ± 2	10
	15		24 ± 2	9
	18		26 ± 2	8
	24		28 ± 2	8

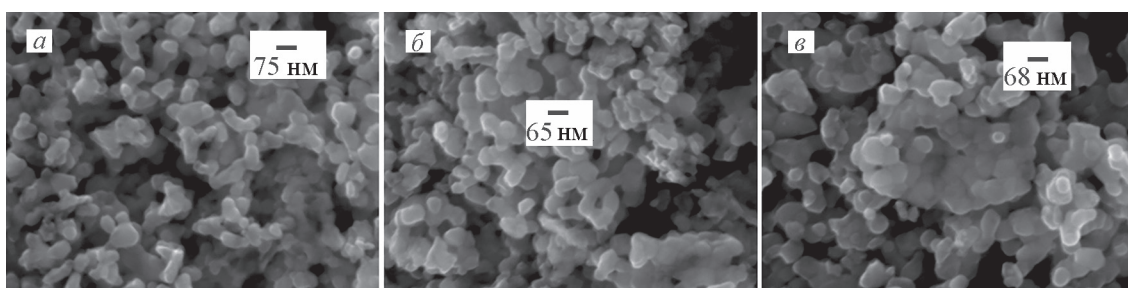


Рис. 2. Микрофотографии образцов LaCoO₃, полученных при температуре отжига 600°С и времени отжига 5 (а), 9 (б), 24 ч (в).

мераты. Образец LaCoO₃, полученный при времени отжига 9 ч, характеризуется наименьшим размером агломератов 230 нм. В случае образца, полученного при времени отжига 5 ч, средний размер большей части агломератов составляет 280 нм, также присутствуют агломераты более крупного размера ~950 нм. Увеличение времени отжига до 24 ч приводит к спеканию частиц, при этом средний размер агломератов возрастает до 800 нм, также формируются более крупные агломераты размером ~1.7 мкм. Таким образом, оптимальное время отжига для получения образцов с наименьшим размером агломератов составило 9 ч.

При термопрограммируемом восстановлении образцов LaCoO₃ во всех случаях присутствует низкотемпературный пик поглощения H₂ при 150–250°С, который соответствует восстановлению хемосорбированного кислорода на поверхности (рис. 3).



Наибольшее количество хемосорбированного кислорода отвечает кобальтиту лантана, подвергнутому

отжигу при 600°С в течение 9 ч (табл. 2). Это может быть обусловлено наименьшей степенью агломера-

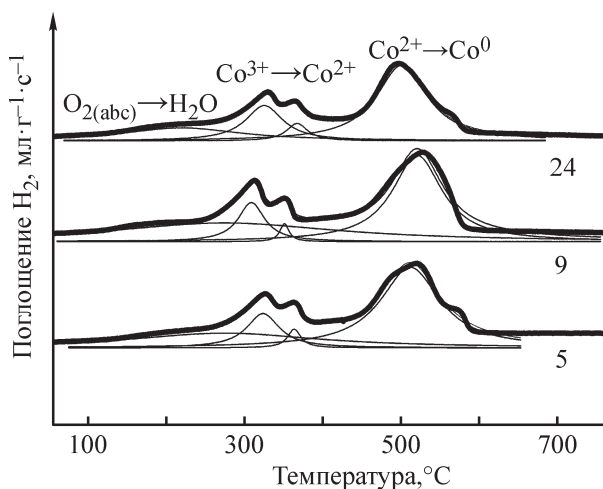


Рис. 3. Температурные зависимости скорости поглощения водорода при термопрограммируемом восстановлении LaCoO₃.

Цифры у кривых — длительность отжига (ч).

Таблица 2

Результаты исследования образцов LaCoO₃ методом термопрограммируемого восстановления водородом

Длительность отжига LaCoO ₃ при 600°C, ч	Поглощение водорода					
	O _{2(ads)} + 2H _{2(gas)} → → 2H _{2O(gas)}		2LaCo ³⁺ O ₃ + H ₂ → → La ₂ Co ₂ ²⁺ O ₅ + H ₂ O		La ₂ Co ₂ ²⁺ O ₅ + 2H ₂ → → La ₂ O ₃ + 2H ₂ O + 2Co ⁰	
	T _{max} , °C	n(O ₂), моль·м ⁻²	T _{max} , °C	n(H ₂), моль·моль ⁻¹ LaCoO ₃	T _{max} , °C	n(H ₂), моль·моль ⁻¹ LaCoO ₃
5	280	(1.9 ± 0.2)·10 ⁻⁵	323; 364	0.44	510	1.11
9	220	(5.5 ± 0.6)·10 ⁻⁵	308; 351	0.52	520	1.05
24	245	(4.7 ± 0.5)·10 ⁻⁵	362; 365	0.52	500	1.04

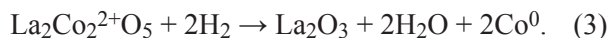
ции, что согласуется с данными по распределению частиц по размерам.

В температурном интервале 250–450°C наблюдаются 2 пика поглощения водорода, связанные с восстановлением Co³⁺ до Co²⁺ и формированием структуры браунмиллерита La₂Co₂O₅ [25, 26]:

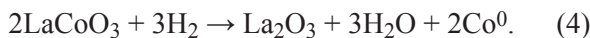


При этом более интенсивный низкотемпературный пик соответствует восстановлению катионов Co³⁺, находящихся на поверхности кристаллитов LaCoO₃, а менее интенсивный высокотемпературный пик — восстановлению Co³⁺ в объеме кристаллитов LaCoO₃ [27, 28].

Поглощение водорода в интервале 450–650°C обусловлено восстановлением Co²⁺ до Co⁰:



Суммарное количество водорода, поглощенное при восстановлении кобальта, для всех образцов близко и составляет 1.55–1.57 моль на 1 моль LaCoO₃ (табл. 2). Эта величина согласуется с теоретической величиной 1.5 моль H₂ на 1 моль LaCoO₃, отвечающей реакции восстановления LaCoO₃:



Сравнение количества водорода, поглощенного в процессах восстановления кобальта по реакциям (2) и (3) (табл. 2), позволяет заключить, что LaCoO₃, полученный в результате отжига при температуре 600°C в течение 5 ч, содержит меньшее количество Co³⁺. Это может быть обусловлено неполным формированием фазы LaCoO₃ в условиях короткого отжига и сохранением аморфных фаз, содержащих La³⁺ и Co²⁺.

С увеличением времени отжига сопротивление LaCoO₃ в температурном интервале 100–500°C уменьшается, что связано с увеличением размера

частиц и уменьшением вклада границ зерен (рис. 4). Для всех образцов LaCoO₃ вблизи 250–300°C на температурных зависимостях сопротивления наблюдается излом, связанный с переходом части катионов Co³⁺ из низкоспинового в высокоспиновое состояние, при котором происходит трансформация полупроводникового состояния LaCoO₃ в состояние металлической проводимости [29, 30]. Во всех случаях полученные зависимости линеаризуются в координатах lgR–1/T, где R — сопротивление (Ом), T — температура измерения (К), что свидетельствует об активационном характере проводимости. Величина энергии активации проводимости образцов при температурах измерения ниже 250–300°C составляет ~0.50 эВ. При температурах выше 250°C для образцов, полученных в результате длительного (более 5 ч) отжига, энергия активации проводимости равна нулю, что подтверждает переход LaCoO₃ в состояние металлической проводимости [9, 10, 12].

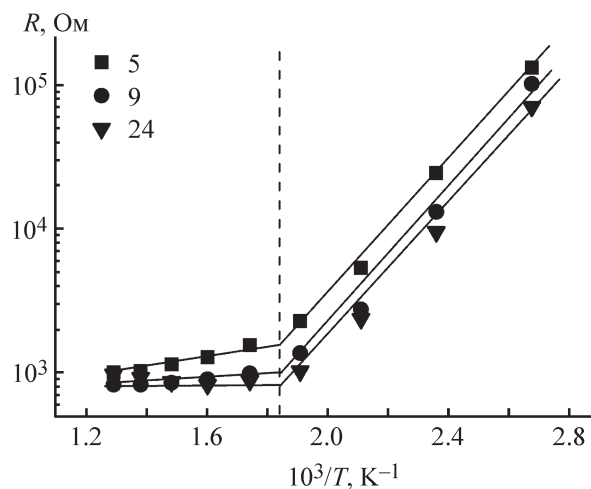
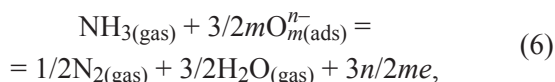
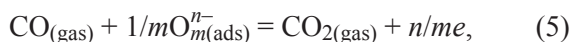


Рис. 4. Температурные зависимости сопротивления образцов LaCoO₃, полученных в результате отжига при 600°C в течение 5–24 ч.

Цифры на рисунке — длительность отжига (ч).

Сенсорные свойства LaCoO_3 исследовали в температурном интервале $50\text{--}250^\circ\text{C}$, отвечающем полупроводниковому характеру проводимости кобальтита лантана. В присутствии газов-восстановителей CO и NH_3 сопротивление образцов увеличивается, что отражает p -тип проводимости LaCoO_3 . В атмосфере чистого воздуха величина сопротивления воспроизводимо возвращается к исходному значению.

При детектировании газов-восстановителей формирование сенсорного отклика полупроводниковых оксидов обусловлено окислением детектируемых газов хемосорбированным кислородом [1, 17]:



где $\text{CO}_{(\text{gas})}$, $\text{NH}_{3(\text{gas})}$ — молекулы в газовой фазе; O_m^{n-} — частица хемосорбированного кислорода

($m = 1$ или 2 , $n = 1$ или 2); e — электрон, который инжектируется в зону проводимости в результате реакции; $\text{CO}_{2(\text{gas})}$, $\text{N}_{2(\text{gas})}$ — молекулы продуктов реакции, десорбированные с поверхности материала в газовую фазу. Увеличение концентрации электронов в зоне проводимости полупроводника p -типа приводит к росту его сопротивления.

Максимальные величины сенсорного отклика при детектировании CO отвечают температуре 100°C (рис. 5, а), при детектировании NH_3 — температуре 150°C (рис. 5, б). Эти температуры существенно ниже, чем оптимальные температуры детектирования CO и NH_3 сенсорами на основе полупроводниковых оксидов n -типа SnO_2 и ZnO , которые составляют $200\text{--}350^\circ\text{C}$ [31]. Таким образом, LaCoO_3 может использоваться в качестве перспективного материала для создания сенсоров с низким энергопотреблением. Наибольшие величины сенсорного отклика наблюдаются для LaCoO_3 , полученного в результате отжига

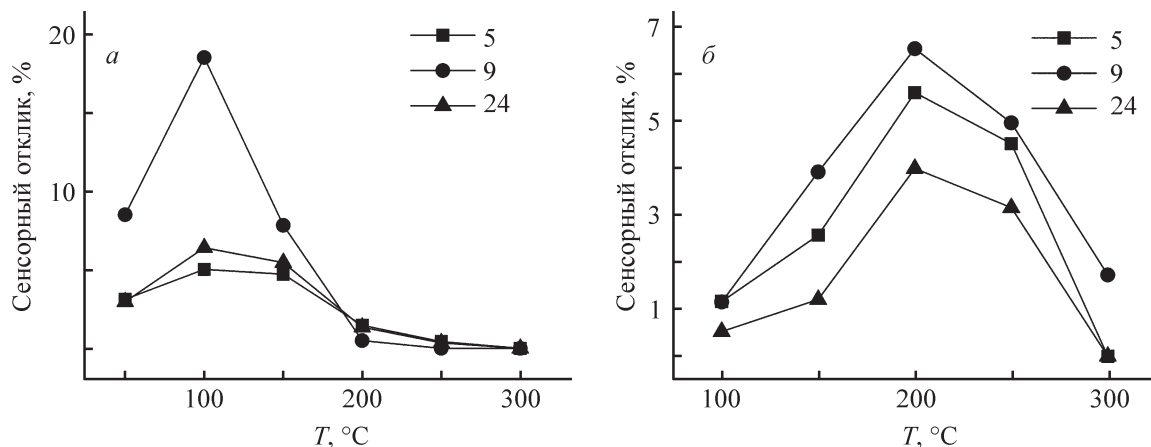


Рис. 5. Температурные зависимости сенсорного сигнала LaCoO_3 при детектировании 20 ppm CO (а), NH_3 (б). Цифры на рисунке — длительность отжига (ч).

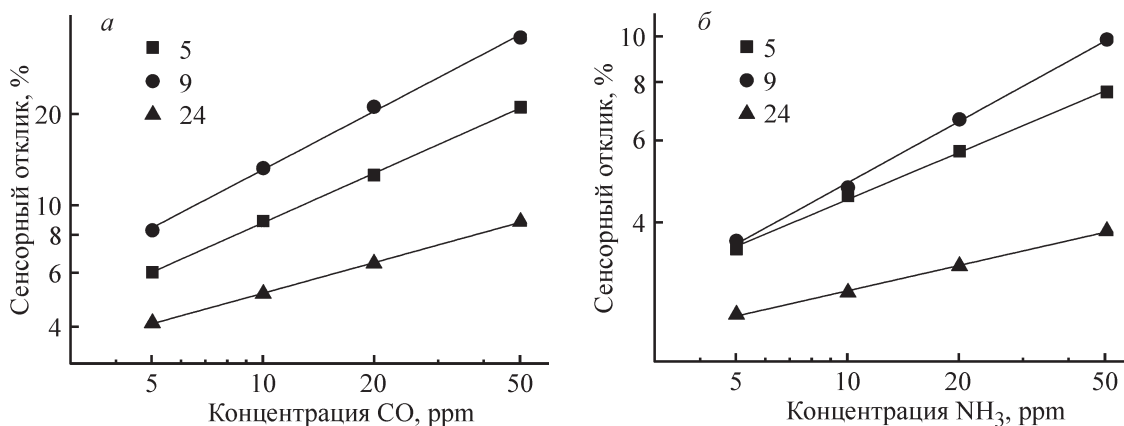


Рис. 6. Зависимости сенсорного сигнала LaCoO_3 от концентрации CO (а), NH_3 (б). Цифры на рисунке — длительность отжига (ч).

Таблица 3
Сенсорные свойства LaCoO₃ при детектировании CO и NH₃

Метод синтеза	$T_{\text{отжига}}, ^\circ\text{C}$	Морфология	Концентрация газа, ppm	$T_{\text{измерений}}, ^\circ\text{C}$	Сенсорный сигнал, %	Литературный источник
Г а з: CO						
Соосаждение	650	Наночастицы (82 нм)	25	500	4	[15]
Твердофазный	1100	Частицы (1000 нм)	100	125	15	[16]
Золь-гель	600	Наночастицы (20 нм)	100	125	45	[16]
Помол в шаровой мельнице	Без отжига	Наночастицы (11 нм)	100	125	75	[16]
Коллоидный	700	Наночастицы (64 нм)	200	350	1000	[17]
Электроформирование	700	Нановолокна (200–80 нм, размер зерен 30–60 нм)	100	250	22	[18]
Твердофазный	1000	Наночастицы (1000 нм)	10000	200	1000	[19]
Соосаждение	700	Пленки (толщина 25 нм)	200	150	200	[20]
Золь-гель	600	Наночастицы (60–70 нм)	20	100	18	Настоящая работа
Г а з: NH ₃						
Золь-гель	600	Наночастицы (100 нм)	200	220	70	[21]
Золь-гель	650	Наночастицы	200	300	500	[22]
Соосаждение	650	Наночастицы (82 нм)	200	250	100	[23]
Золь-гель	600	Наночастицы (60–70 нм)	20	150	7	Настоящая работа

при 600°C в течение 9 ч. Это может быть связано с большим количеством хемосорбированного кислорода на поверхности, обусловленным наименьшей степенью агломерации частиц (табл. 2).

Во всех случаях наблюдается линейная зависимость сенсорного отклика от концентрации газов в двойных логарифмических координатах (рис. 6), отвечающих степенному закону $S \sim p_{\text{gas}}^\alpha$, где p_{gas} — парциальное давление детектируемого газа [32]. Полученные материалы обладают высокой чувствительностью к CO и NH₃ и позволяют детектировать эти газы в концентрациях ниже предельно допустимых для рабочей зоны [ПДК_{р.з}(CO) = 17 ppm, ПДК_{р.з}(NH₃) = 28 ppm].

В большинстве опубликованных работ обсуждается чувствительность LaCoO₃ при детектировании CO и NH₃ в высоких концентрациях (100 ppm и выше). Полученные в настоящей работе наночастицы LaCoO₃ обладают более высокой чувствительностью к низким концентрациям CO и NH₃ при более низких рабочих температурах (табл. 3). Известно, что при твердофазном методе синтеза требуется высокая температура отжига (1000°C), а при помолу в шаровой мельнице возможно образование агломератов.

Использование золь-гель синтеза из нитратов металлов позволяет осуществить кристаллизацию фазы LaCoO₃ со структурой перовскита при температуре отжига 600°C. Это приводит к формированию частиц и агрегатов LaCoO₃ относительно небольшого размера, что обеспечивает повышенную концентрацию хемосорбированного кислорода и увеличение сенсорного отклика материала при детектировании газов-восстановителей.

Выводы

Золь-гель метод синтеза из растворов является одним из оптимальных способов получения сложных оксидов со структурой перовскита, в частности LaCoO₃, в нанокристаллическом состоянии (размер частиц 60–70 нм). Температура отжига 600°C достаточна для образования и кристаллизации сложного оксида LaCoO₃. Кобальтит лантана, синтезированный при времени отжига 9 ч, характеризуется максимальной концентрацией кислорода, хемосорбированного на поверхности кристаллических зерен, что обеспечивает высокую сенсорную чувствительность при детектировании газов-восстановителей CO и NH₃.

Благодарности

Авторы выражают благодарность проф. D. Fasquelle (Université du Littoral Côte d'Opale, Calais, France) за исследование образцов методом сканирующей электронной микроскопии.

Финансирование

Работа выполнена в рамках госзадания, тема АААА-А21-121011590082-2.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Чумакова Валентина Тарасовна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7992-1130>
Румянцева Марина Николаевна, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3354-0885>
Марикуца Артем Валерьевич, к.х.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2894-501X>

Список литературы

- [1] *Enhessari M., Salehabadi A.* Perovskite-based materials for chemical sensors // *Prog. Chem. Sens.* 2016. P. 59–91. <https://doi.org/10.5772/62559>
- [2] *Choopun S., Hongsih N., Wongrat S.* Metal-oxide nanowires for gas sensors, in *Nanowires — Recent Advances / Ed. X. Peng. IntechOpen Book Series.* 2012. P. 3–24. <https://doi.org/10.5772/54385>
- [3] *Saburi O.* Semiconducting bodies in the family of Barium Titanates // *J. Am. Ceram. Soc.* 1961. V. 44. N 2. P. 54–63. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1961.tb15350.x>
- [4] *Zhou Z.-G., Tang Z.-L., Zhang Z.-T., Wlodarski W.* Perovskite Oxide of PTCR ceramics as chemical sensors // *Sens. Actuators B* 2001. V. 77. P. 22–26. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(01\)00667-0](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00667-0)
- [5] *Granger P., Parvulescu V., Kaliaguine S., Prellier W.* Perovskites and related mixed oxides: Concepts and applications. Wiley, 2016. P. 367–377.
- [6] *Leontiou A., Ladavos A., Giannakas A., Bakas T.* A comparative study of substituted perovskite-type solids of oxidic $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$ and chlorinated $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}\text{Cl}_\sigma$ form: Catalytic performance for CH_4 oxidation by O_2 or N_2O // *J. Catal.* 2007. V. 251. P. 103–112. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.07.012>
- [7] *Singh S., Pandey S.* Understanding the thermoelectric properties of LaCoO_3 compound // *Philos. Mag.* 2017. V. 97. P. 451–463. <https://doi.org/10.1080/14786435.2016.1263404>
- [8] *Rahnamaye Aliabad H., Hesam V., Ahmad I., Khan I.* Electronic band structure of $\text{LaCoO}_3/\text{Y}/\text{Mn}$ compounds // *Physica B: Cond. Matter.* 2013. V. 410. P. 112–119. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.11.002>
- [9] *Radovic M., Speakman S., Allard L., Payzant E.* Thermal, mechanical and phase stability of LaCoO_3 in reducing and oxidizing environments // *J. Power Sources.* 2008. V. 184. P. 77–83. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.05.063>
- [10] *Mukhopadhyay S., Finnis M. W., Harrison N. M.* Electronic structures and phonon free energies of LaCoO_3 using hybrid exchange density functional theory // *Phys. Rev. B.* 2013. V. 87. P. 125132. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.125132>
- [11] *Aswin V., Dogra A., Gupta A., Pulikkotil J. J.* Retentivity of spin state transitions in LaCoO_3 with chemical disorder // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 1403–1407. <https://doi.org/10.1039/C5RA23244A>
- [12] *Zhuang M., Zhang W., Ming N.* Competition of various spin states of LaCoO_3 // *Phys. Rev. B.* 1998. V. 57. P. 10705–10709. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.10705>
- [13] *Cieniek L., Kopia A., Kusinski J., Kowalski K., Moskalewicz T., Cyza A., Maziarz W.* Microstructure and selected mechanical and electrical property analysis of Sr-doped LaCoO_3 perovskite thin films deposited by the PLD technique // *Int. J. Mater. Res.* 2018. V. 109. P. E1–E10. <https://doi.org/10.3139/146.111618>
- [14] *Jedrusik M.* Microstructure and sensing properties of LaMO_3 (M=Co, Fe) thin films // HAL Id : tel-02498329, version 1, 2020. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02498329>
- [15] *Ding J.-C., Li H.-Y., Cai Z.-X., Zhang X.-D., Guo X.* LaCoO_3 -based sensors with high sensitivity to carbon monoxide // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 65668–65673. <https://doi.org/10.1039/C5RA10521H>
- [16] *Ghasdi M., Alamdari H.* CO sensitive nanocrystalline LaCoO_3 perovskite sensor prepared by high energy ball milling // *Sens. Actuators B.* 2010. V. 148. P. 478–485. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.05.056>
- [17] *Ortiz L., Bonilla H., Salazar J., Olvera M., Karthik T., Gonzalez E., Gomes J.* Low-temperature synthesis and gas sensitivity of perovskite-type LaCoO_3 Nanoparticles // *J. Nanomater.* 2014. V. 2014. P. 1–8. <https://doi.org/10.1155/2014/164380>
- [18] *Ding J.-C., Li H.-Y., Cai Z.-X., Wang X.-X., Guo X.* Near room temperature CO sensing by mesoporous LaCoO_3 nanowires functionalized with Pd nanodots // *Sens. Actuators B.* 2016. V. 222. P. 517–524. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.08.099>

- [19] Ding J.-C., Li H.-Y., Guo X. CO sensing mechanism of LaCoO₃ // *Solid State Ion.* 2015. V. 272. P. 155–159. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.01.015>
- [20] Liu H., Sun H., Xie R., Zhang X., Zheng K., Peng T., Wu X., Zhang Y. Substrate-dependent structural and CO sensing properties of LaCoO₃ epitaxial films // *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 442. P. 742–749. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.221>
- [21] Chaudhary G., Pawar M. Sensing Behavior of Sr and Bi doped LaCoO₃ sensors // *Sens. Transducers.* 2008. V. 88. N 2. P. 74–78. https://www.sensorsportal.com/HTML/DIGEST/february_08/P_241.pdf
- [22] Ding J.-C., Li H.-Y., Cao T.-C., Cai Z.-X., Wang X.-X., Guo X. Characteristics and sensing properties of CO gas sensors based on LaCo_{1-x}Fe_xO₃ nanoparticles // *Solid State Ion.* 2017. V. 303. P. 97–102. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.02.021>
- [23] Zhu. Y., Tan R., Yi T., Ji S., Ye X., Cao L. Preparation of nanosized LaCoO₃ perovskite oxide using amorphous heteronuclear complex as a precursor at low temperature // *J. Mater. Sci.* 2000. V. 35. P. 5415–5420. <https://doi.org/10.1023/A:1004863332704>
- [24] Malyshev V. V., Pislyakov A. V. Investigation of gas-sensitivity of sensor structures to carbon monoxide in a wide range of temperature, concentration and humidity of gas medium // *Sens. Actuators B.* 2007. V. 123. N 1. P. 71–81. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.07.026>
- [25] Touahra H., Chebout R., Lerari D., Halliche D., Bachari K. Role of the nanoparticles of Cu-Co alloy derived from perovskite in dry reforming of methane // *Energy.* 2019. V. 171. P. 465–474. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.01.085>
- [26] Erdenee N., Enkhnarant U., Galsan S., Pagvajav A. Lanthanum-Based Perovskite-Type Oxides La_{1-x}Ce_xBO₃ (B = Mn, Co) as Catalysts: Synthesis and Characterization // *J. Nanomater.* 2017. V. 2017. <https://doi.org/10.1155/2017/9120586>
- [27] Harizanova S., Senyshyn A., Zhecheva E., Tenchev K. Effect of the synthesis route on the microstructure and the reducibility of LaCoO₃ // *J. Alloys Compd.* 2009. V. 480. P. 279–285. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.02.096>
- [28] Chen H., Wei G., Liang X., Liu P., Xi Y., Zhu J. Facile surface improvement of LaCoO₃ perovskite with high activity and water resistance towards toluene oxidation: Ca substitution and 3 citric acid etching // *Catal. Sci. Technol.* 2020. V. 10. P. 5829–5839. <https://doi.org/10.1039/D0CY01150A>
- [29] Raccah P. M., Goodenough J. B. First-order localized-electron — collective-electron transition in LaCoO₃ // *Phys. Rev.* 1967. V. 155. N 3. P. 932–943. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.155.932>
- [30] Kobayashi Y., Mitsunaga T., Fujinawa G., Arii T., Suetake M., Asai K., Harada J. Structural phase transition from rhombohedral to cubic in LaCoO₃ // *J. Phys. Soc. Jpn.* 2000. V. 69. N 10. P. 3468–3469. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.69.3468>
- [31] Кривецкий В. В., Румянцева М. Н., Гасков А. М. Химическая модификация нанокристаллического диоксида олова для селективных газовых сенсоров // *Успехи химии.* 2013. Т. 82. № 10. С. 917–941. <http://dx.doi.org/10.1070/RC2013v082n10ABEH004366> [Krivetskiy V. V., Rumyantseva M. N., Gaskov A. M. Chemical modification of nanocrystalline tin dioxide for selective gas sensors // *Russ. Chem. Rev.* 2013. V. 82. N 10. P. 917–941].
- [32] Yamazoe N., Shimanoe K. Theory of power laws for semiconductor gas sensors // *Sens. Actuators B.* 2008. V. 128. N 2. P. 566–573. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.07.036>

**Годовое содержание
Журнала прикладной химии
№ 1–12, 2021 г.**

Журнал прикладной химии, № 1, 2021

Неорганический синтез и технология неорганических производств

Карасева Е. В., Шеина Л. В., Колосницын В. С.

Синтез сульфида лития карботермическим восстановлением сульфата лития нефтяным коксом 5

Композиционные материалы

Горшков В. А., Милосердов П. А., Хоменко Н. Ю., Сачкова Н. В., Милосердова О. М.

Высокотемпературный синтез композиционных материалов на основе МАХ-фаз в системе Cr–Mn–Al–C . . . 13

Курбанова Н. И., Гулиева Т. М., Ищенко Н. Я.

Получение и исследование свойств металлосодержащих нанокompозитов на основе изотактического полипропилена и бутадиен-нитрильного каучука 21

Роенков Н. Д., Александров С. Е.

Генератор смеси H_2Se-H_2 на основе орошаемой селеном насадки. Часть 1. Разработка конструкции и экспериментальное исследование генератора 26

Першина С. В., Антонов Б. Д., Фарленков А. С.

Оптимизация технологии получения анодного материала $Li_4Ti_5O_{12}$ для литий-ионных аккумуляторов 34

Меджидзаде В. А., Джавадова С. П., Алиев А. Ш., Тагиев Д. Б.

Влияние основных факторов на состав тонких пленок Bi_2Se_3 42

Физико-химические исследования систем и процессов

Поденко Л. С., Драчук А. О., Молокитина Н. С.

Кинетика образования гидратов пропана при плавлении льда в замороженных водных растворах поливинилового спирта 47

Высокомолекулярные соединения и материалы на их основе

Гюльмалиев А. М., Зекель Л. А., Дандаев А. У., Батов А. Е., Кадиева М. Х., Магомедов Э. Э., Кадиев Х. М.

Простой способ оценки параметра растворимости малых молекул и полимерных материалов 55

Смирнова Н. Н.

Влияние природы компонентов на устойчивость их иммобилизации на поверхности пористых мембран на основе сульфатсодержащего сополиамида 64

Махиянов Н.

Структурный состав бутадиен-стирольных сополимеров по данным спектроскопии ЯМР: резонанс на ядрах 1H и ^{13}C 72

Мифтахов Э. Н., Насыров И. Ш., Мустафина С. А., Захаров В. П.

Исследование кинетики процесса полимеризации изопрена в присутствии неодимсодержащих каталитических систем, модифицированных в турбулентных потоках 81

Федосеев М. С., Антипин В. Е., Ситников П. А.

Расчетно-экспериментальный метод оценки реакционной способности замещенных толуиленаминамов и азосоединений в реакциях аминного и ангидридного отверждения эпоксидных смол 88

Трушляков В. И., Жариков К. И., Лемперт Д. Б., Яновский Л. С.

Исследование полимерных материалов для сжигания сбрасываемых частей летательных аппаратов 98

- Холхоев Б. Ч., Бардакова К. Н., Коркунова О. С., Минаев Н. В., Тимашев П. С., Бурдуковский В. Ф.*
Аллил-функционализированный полибензимидазол для лазерной стереолитографии 103

Катализ

- Куликова М. В., Чудакова М. В., Куликов А. Б., Крылова А. Ю.*
Синтез Фишера–Тропша в присутствии катализаторов на основе немодифицированных железных руд 109
- Небыков Д. Н., Попов Ю. В., Мохов В. М., Щербакова К. В., Зотов Ю. Л.*
Исследование процесса гидрирования 1,5,9-циклододекатриена в трехфазной системе в присутствии наночастиц никеля, нанесенных на цеолит NaX 115

Сорбционные и ионообменные процессы

- Блохин А. А., Мурашкин Ю. В., Михайленко М. А.*
Ионообменная очистка растворов ацетата кобальта от примеси железа(III) 121

Органический синтез и технология органических производств

- Шолохова А. Ю., Шашков М. В., Патрушев Ю. В., Матюшин Д. Д., Жданов А. А., Долгушев П. А., Буряк А. К.*
Комплексное хроматомасс-спектрометрическое исследование жидкой фракции продуктов пиролиза автомобильных шин 128

Журнал прикладной химии, № 2, 2021

Неорганическая химия

- Роенков Н. Д., Александров С. Е.*
Генератор смеси $\text{H}_2\text{Se}-\text{H}_2$ на основе орошаемой селеном насадки. Часть 2. Математическое моделирование 139
- Лашков А. Ю., Буланов А. Д., Трошин О. Ю.*
Зависимость параметров волны горения CaH_2 в SiF_4 от концентрации реагента в потоке газовой смеси 146
- Перевислов С. Н.*
Поведение при спекании и свойства реакционно-спеченного нитрида кремния 153
- Жужгов А. В., Кругляков В. Ю., Супрун Е. А., Проценко Р. С., Исупова Л. А.*
Синтез высокодисперсных алюмомагниевого оксидов на основе продукта центробежной термической активации гиббсита 163
- Кузнецова С. А., Мишенина Л. Н., Мальчик А. Г.*
Синтез и фотокаталитические свойства оксида олова(II) 174

Высокоэнергетические соединения

- Лемперт Д. Б., Зюзин И. Н., Аверьков И. С., Разносчиков В. В., Яновский Л. С.*
Некоторые производные кубана как потенциальные компоненты твердых газогенераторных топлив 184
- Полунин К. Е., Ульянов А. В., Полунина И. А., Буряк А. К.*
Обнаружение примесей алкилгидразинов в углеводородных ракетных горючих методами хроматографии и масс-спектрометрии 195

Высокомолекулярные соединения и материалы на их основе

- Горбунова М. Н., Батуева Т. Д., Ерошенко Д. В., Кисельков Д. М.*
Наноккомпозиты серебра на основе сополимеров N,N'-диаллил-N'-ацилгидразинов с акриловыми мономерами 206

- Захаров А. Г., Воронова М. И., Суров О. В., Рублёва Н. В., Афинеевский А. В.*
Синтез и свойства композитов нанокристаллической целлюлозы с полиэтилентерефталатом 216
- Озерин А. С., Куркин Т. С., Радченко Ф. С., Шулевич Ю. В., Новаков И. А.*
Комплексы полиэтиленimina с ионами меди и кобальта как прекурсоры для получения наноразмерных металлических частиц 225

Органический синтез и технология органических производств

- Нехорошев В. П., Нифантьев И. Э.*
Ацилирование резорцина пиромеллитовым дианггидридом 233

Катализ

- Терехова Е. Н., Бельская О. Б.*
Синтез никельсодержащих катализаторов на основе носителей из сапропеля и их исследование в реакции жидкофазного гидрирования нитробензола 240

Прикладная электрохимия и защита металлов от коррозии

- Каменский М. А., Мухтудинова А. И., Елисеева С. Н., Кондратьев В. В.*
Электрохимические характеристики LiMn_2O_4 - и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -электродов при отрицательных температурах в зависимости от типа связующего 248

Различные технологические процессы

- Смирнова А. И., Дягилева А. Б.*
Оценка влияния температуры на эффективность очистки сточных вод композиционным коагулянт-флокулянтном на основе нефелинового сырья 256
- Петров Н. Н., Аловягина А. С., Грицун Д. В., Петрова Ю. Г., Фурсина А. Б., Буков Н. Н.*
Влияние противоиона во вводимом диатомитовом ионообменнике на адгезионную долговечность противокоррозионных битумно-неорганических систем 264
- К 100-летию русского ученого — Максима Максимовича Сычева (02.02.1921–10.07.1991) 271

Журнал прикладной химии, № 3, 2021

- Петрухина Н. Н., Безруков Н. П., Антонов С. В.*
Получение и применение материалов для цветных дорожных покрытий (обзор) 275

Процессы и аппараты химической технологии

- Кольцов Н. И.*
Оценка констант скоростей стадий химических реакций в закрытом неизотермическом безградиентном реакторе 296

Высокомолекулярные соединения и материалы на их основе

- Барачевский В. А., Валова Т. М.*
Флуоресцентные свойства полимерных систем с отрицательным фотохромизмом на основе комплексов спиropyрана с ионами металлов 301

Валуева С. В., Вылегжанина М. Э., Митусова К. А., Боровикова Л. Н., Караваева А. В., Нестерова Н. А., Панарин Е. Ф.

- Серебросодержащие нанодисперсии на основе водорастворимого сополимера N-винилпирролидона с N-кротил-N-аминосалицилатом натрия и кротиловым спиртом: синтез, спектральные и структурно-морфологические характеристики 307

Композиционные материалы

Волкова Е. Р., Кондрашова Н. Б., Перепада М. В., Слободинюк А. И.

- Использование металлооксидных кремнеземных наполнителей NiO–SiO₂ и CuO–SiO₂ в качестве активных модификаторов полиуретановых композитов 316

Неорганический синтез и технология неорганических производств

Антилогова Г. Р., Муринов Ю. И.

- Извлечение палладия(II) и платины(IV) гетероцепными комплексообразующими сорбентами из модельных растворов выщелачивания отработанных промышленных катализаторов и отработанного раствора аффинажного производства 324

Пилюшенко К. С., Куляко Ю. М., Трофимов Т. И., Первалов С. А., Савельев Б. В., Винокуров С. Е., Мясоедов Б. Ф.

- Применение СВЧ-излучения для денитрации раствора уранилнитрата и последующего спекания топливных таблеток диоксида урана 332

Крайнова Д. А., Саева Н. С., Фарленков А. С., Беляков С. А., Кузьмин А. В.

- Влияние добавок оксида хрома на стабильность стеклокерамических герметиков для твердооксидных топливных элементов 338

Органический синтез и технология органических производств

Майорова А. В., Куликова Т. В., Горбунова Т. И., Перова М. Г.

- Термодинамическое моделирование взаимодействия полихлорбифенилов с гидроксидом калия в среде полиалканоламинов 346

Переработка возобновляемого сырья

Белесов А. В., Ладесов А. В., Покрышкин С. А., Косяков Д. С.

- Изучение состава летучих побочных продуктов, образующихся при растворении древесины в ионных жидкостях на основе 1-бутил-3-метилимидазолия 353

Кислов В. М., Глазов С. В., Салганская М. В., Пилипенко Е. Н., Цветкова Ю. Ю.

- Окислительная конверсия продуктов газификации древесины в реакторе смешения 363

Цветков М. В., Подлесный Д. Н., Зайченко А. Ю., Салганская М. В., Цветкова Ю. Ю., Фрейман В. М., Салганский Е. А.

- Плавокость золы отходов растениеводства в условиях высокотемпературной переработки 371

Прикладная электрохимия и защита металлов от коррозии

Мартыненко Е. А., Востриков С. В., Буланова А. В., Шафигулин Р. В., Пимерзин А. А.

- Влияние морфологии мезопористого углерода на электрокаталитическую активность Pt в восстановлении кислорода 380

Горшков Н. В., Яковлева Е. В., Краснов В. В., Киселев Н. В., Артюхов Д. И., Артюхов И. И., Яковлев А. В.

- Электрод для суперконденсатора на основе электрохимически синтезированного многослойного оксида графена 388

Различные технологические процессы

<i>Соломянский А. Е., Сапсалёв Д. В., Мельникова Г. Б., Агабеков В. Е.</i> Трибологические свойства композиционных покрытий Ленгмюра–Блоджетт церотиновой кислоты с нитридом бора	397
<i>Лапатин Н. А., Борисов А. Н., Пак В. Н.</i> Перфторсульфоновая мембрана, модифицированная катионами Ni^{2+} , для визуального контроля влажности воздуха	403

Юбилей

Ведущие ученые-химики г. Санкт-Петербурга	406
Опечатки и исправления в Журнале прикладной химии, 2021 год	408

Журнал прикладной химии, № 4, 2021

<i>Катасонова О. Н., Савонина Е. Ю., Марютина Т. А.</i> Экстракционные методы выделения серы и ее соединений из нефти и нефтепродуктов (обзор)	411
---	-----

Неорганический синтез и технология неорганических производств

<i>Тихомирова Е. Л., Громов О. Г., Савельев Ю. А.</i> Влияние примесей на варисторные свойства высоковольтной ZnO-керамики	440
<i>Сериков Т. М., Ибраев Н. Х., Иванова Т. М., Савилов С. В.</i> Влияние условий гидротермального синтеза на фотокаталитическую активность наностержней диоксида титана	445
<i>Тургамбаева А. Е., Жерикова К. В., Мосягина С. А., Крисюк В. В., Лукашов В. В., Игуменов И. К.</i> Термическое поведение смесей дипивалоилметаната циркония(IV) и дипивалоилметаната иттрия(III)	453
<i>Чеканова Л. Г., Ельчищева Ю. Б., Харитоновна А. В., Павлов П. Т., Заболотных С. А., Чернова Г. В.</i> Производные гидразида неопентановой кислоты как реагенты для флотационного извлечения цветных металлов	461
<i>Делицын Л. М.</i> Экспериментальное изучение несмесимости расплавов и распределение редкоземельных элементов, P_2O_5 и Nb_2O_5 между ними в системе монацит– SiO_2 – NaF – Nb_2O_5	472
<i>Холмогорова А. С., Федосеева Е. А., Неудачина Л. К., Осипова В. А., Пестов А. В.</i> Влияние строения аминоалкильной группы полисилоксана на селективность его взаимодействия с ионами металлов	482

Композиционные материалы

<i>Каленский А. В., Звекоев А. А., Попова А. Н., Ананьев В. А., Гришаева О. В.</i> Получение магнитных углеродных материалов при разложении солей железа, нанесенных на пористую углеродную матрицу	491
<i>Куренков В. В., Пирязев А. А., Герасин В. А.</i> Эволюция структуры алюмосиликатных частиц при формировании нанокompозитных покрытий на основе алкидных олигомеров	496

Органический синтез и технология органических производств

Максимов Н. М., Солманов П. С., Моисеев А. В., Еремина Ю. В., Жилкина Е. О., Тимошкина В. В.,
Вережкин С. П., Пимерзин А. А.

Селективная очистка легкого газойля каталитического крекинга N-метилпирролидоном с целью получения высокоплотного компонента реактивного топлива или жидкого органического носителя водорода 507

Савченко В. И., Озерский А. В., Фокин И. Г., Никитин А. В., Арутюнов В. С., Седов И. В.

Сравнение различных вариантов организации процесса прямого окисления метана в метанол 516

Катализ

Кадиев Х. М., Гольмалиев А. М., Кадиева М. Х.

О механизме удаления серы при гидроконверсии в присутствии катализатора MoS_2 525

Физико-химические исследования систем и процессов

Кольцов Н. И.

Решение обратной задачи по нестационарным данным для химических реакций с неидеальной кинетикой 535

Краткие сообщения

Космынина М. М., Трохин В. Е., Луговой Ю. М., Попов А. К., Казаков А. А.

Получение особо чистого метил-*трет*-бутилового эфира 540

Журнал прикладной химии, № 5, 2021

Неорганический синтез и технология неорганических производств

Шестаков К. В., Лазарев С. И., Полянский К. К., Игнатов Н. Н.

Восстановление железа, никеля и меди из сточных вод производства печатных плат методом электролиза 547

Седов В. П., Борисенкова А. А., Фомин С. В., Суясова М. В., Орлова Д. Н., Фокин Н. С., Криворотов А. С.

Переработка металлсодержащих гальванических шламов в смесевые водорастворимые металлоуглеродные структуры 553

Органический синтез и технология органических производств

Терехов А. В., Мельчаков И. С., Занавескин Л. Н., Максимов А. Л.

Алкилирование фенола *трет*-бутанолом в реакторе со стекающей пленкой 562

Темердашев З. А., Костина А. С., Руденко А. В., Кольчев И. А., Васильев А. М.

Каталитическая активность модифицированных оксидом алюминия силикагелей в условиях конверсии метанола в диметиловый эфир 570

Голубев О. В., Чжоу Х., Караханов Э. А.

Реактивная адсорбционная десульфуризация дибензотиофена в присутствии мезопористых адсорбентов ... 580

Сорбционные и ионообменные процессы

Радушев А. В., Никитина В. А., Батуева Т. Д.

Гидразиды α -разветвленных третичных карбоновых кислот как экстрагенты ионов редкоземельных металлов из сульфатных сред 590

Пьянова Л. Г., Корниенко Н. В., Седанова А. В., Лавренов А. В.

Адсорбция ализаринового красного на техническом углеороде 596

- Шапкова И. Л., Китикова Н. В., Иванец А. И.*
Особенности поведения сорбентов на основе фосфатов кальция и магния в воде и растворах электролитов 603

Мембранные процессы

- Бахтин Д. С., Малахов А. О., Полевая В. Г., Куликов Л. А., Грехов А. М., Баженов С. Д., Волков А. В.*
Поведение композиционных мембран на основе политриметилсилилпропина при непрерывном и периодическом измерении газопроницаемости. 612

Высокомолекулярные соединения и материалы на их основе

- Тарасов А. Е., Родин М. Д., Евдокимов П. П., Перепелицина Е. О., Романова Л. Б., Рахимова М. А., Лапшина М. А.*
Абсорбционные свойства полиуретановых гидрогелей на основе неполных нитратов β -циклодекстрина и полиэтиленгликоля 621
- Земцова А. В., Соколова Н. Б.*
Фотостабилизирующее действие пиразолоновых азокрасителей на ИК-поглотители в полимерных пленках 631
- Тертышина Ю. В., Подзорова М. В.*
Разрушение полимерных смесей полилактид–полиэтилен в водной среде. 638
- Ерофеев Д. А., Машляковский Л. Н., Хомко Е. В., Литосов Г. Э.*
Полиуретановые покрытия с низкой поверхностной энергией на основе акрилового сополимера и полиизоцианата, модифицированные кремнийорганическим блок-сополимером. 646

Композиционные материалы

- Зубова Н. Г., Герасимова В. М., Левкина Н. Л., Устинова Т. П.*
Оценка свойств и структурных характеристик модифицированных органосиланами химических волокон и полимерных композитов на их основе 655
- Бекешев А. З., Мостовой А. С., Кадыкова Ю. А.*
Исследование влияния магнезита на физико-химические и механические свойства модифицированных эпоксидных композитов 666
- Перевислов С. Н.*
Получение плотных композиционных материалов $Al_2O_3-SiC_w$ 674

Журнал прикладной химии, № 6, 2021

Физико-химические исследования систем и процессов

- Морачевский А. Г., Фирсова Е. Г.*
Термодинамическое описание жидких сплавов системы литий–свинец 683

Катализ

- Мансуров Р. Р., Сафронов А. П., Чернюк С. Д., Зверев В. С.*
Фотокаталитическая активность диоксида титана, иммобилизованного в полиакриламидных гидрогелях различной степени сетчатости 690
- Нечепуренко И. В., Майнагашев И. Я., Барабанов А. А., Сергеев С. А., Букатов Г. Д., Захаров В. А., Мацько М. А., Волчо К. П., Салахутдинов Н. Ф.*
Новый подход к синтезу диэтил-2,3-диизобутилсукцината — компонента титан-магниевых катализаторов полимеризации пропилена 699

Неорганический синтез и технология неорганических производств

Ващенко И. С., Квасников М. Ю.

Низкотемпературный синтез электропроводного пигментного оксида цинка, легированного донорной добавкой галлия 711

Манжсай В. Н., Фуфаева М. С., Болгару К. А., Регер А. А.

Структурирование мелкодисперсного ферросиликоалюминия для получения нитридсодержащей керамики 716

Высокомолекулярные соединения и материалы на их основе

Распутин Н. А., Яковлев С. В., Артемьев Г. А., Русинов П. Г., Нифантьев И. Э., Никонов И. Л., Копчук Д. С.

Синтез сверхвысокомолекулярных полиолефинов регулярного строения в среде октафторбутана 722

Насыров И. Ш., Жаворонков Д. А., Шурупов О. К., Захарова Е. М., Васильев В. А., Захаров В. П.

Характеристики стереорегулярного *цис*-1,4-полиизопрена, полученного в условиях крупнотоннажного производства на титановых и лантаноидных катализаторах, модифицированных в турбулентных потоках 728

Воронина Н. С., Нечаев А. И., Стрельников В. Н., Вальцифер В. А.

Обратноэмульсионная сополимеризация акриламида и натриевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты для синтеза водорастворимых противотурбулентных добавок 736

Курбатов В. Г., Пугачёва Т. А., Черняев Д. А., Ильин А. А., Индейкин Е. А.

Исследование модифицированных полианилином водно-дисперсионных материалов и покрытий 747

Композиционные материалы

Дубровский В. В., Адриха В. Н., Песецкий С. С., Шаповалов В. А.

Гибридное наполнение полиэтилентерефталата многостенными углеродными нанотрубками и коротким стекловолокном 758

Новожилова Е. А., Малыгин А. А., Рычков А. А., Кузнецов А. Е.

Электретные материалы на основе фторполимеров, модифицированных ванадий- и фосфорсодержащими структурами 767

Органический синтез и технология органических производств

Озерский А. В., Зимин Я. С., Тимофеев К. А., Никитин А. В., Седов И. В., Арутюнов В. С.

Окислительный крекинг пропана в присутствии водорода 778

Водородная энергетика

Козлов А. В., Порсин А. В., Добровольский Ю. А., Кашин А. М., Теренченко А. С., Горин М. А., Тихонов А. Н., Милов К. В.

Оценка жизненного цикла силовых установок на аккумуляторной батарее, водородных топливных элементах, двигателе внутреннего сгорания для городских автобусов в условиях Московского региона 784

Сорбционные и ионообменные процессы

Блохин А. А., Мурашкин Ю. В., Михайленко М. А.

Сорбционное удаление железа(III) из растворов сульфата алюминия 805

Прикладная электрохимия и защита металлов от коррозии

Каменский М. А., Шкреба Е. В., Толстопятова Е. Г., Кондратьев В. В.

Синтез и исследование электрохимических свойств гексацианоферрата марганца как катодного материала для Na-ионных аккумуляторов 811

Журнал прикладной химии, № 7, 2021

Неорганический синтез и технология неорганических производств

- Корнопольцев В. Н., Аюрова О. Ж., Дашицыренова М. С., Ильина О. В., Могнонов Д. М.*
Получение, исследование и применение композитов на основе фторполимерных отходов 818
- Шишмаков А. Б., Микушина Ю. В.*
Малостадийный синтез серебросодержащих ксерогелей TiO₂. 824
- Сумич А. И., Ещенко Л. С.*
Особенности фазообразования при «сухой» нейтрализации в системе Na₂CO₃-H₂O-H_xAn 829
- Абдулагатов А. И., Максумова А. М., Палчаев Д. К., Рабаданов М. Х., Абдулагатов И. М.*
Атомно-слоевое осаждение и термические превращения титан-ванадиевых оксидных тонких пленок 835
- Юрасова О. В., Самиева Д. А., Иванова С. Н., Ермоченков И. М., Василенко С. А.*
Экстракция редкоземельных элементов иттриевой подгруппы экстрагентом Aliquat 336 849
- Тимакова Е. В., Бунькова Е. И., Афонина Л. И., Юхин Ю. М., Володин В. А.*
Синтез фармацевтической субстанции основного сукцината висмута(III) высокой чистоты 857
- Уфлянд И. Е., Щербаков И. Н., Попов Л. Д., Дроган Е. Г., Таутиева М. А., Буракова В. Э.*
Медьсодержащие наноматериалы на основе стеарата меди(II) как антифрикционные добавки к смазочным маслам 867

Водородные технологии

- Озерский А. В., Никитин А. В., Зимин Я. С., Савченко В. И., Седов И. В., Арутюнов В. С.*
Получение водорода из пропан-бутановой смеси в совмещенном процессе матричной и паровой конверсии 874

Высокомолекулярные соединения и материалы на их основе

- Шилова С. В., Миргалеев Г. М., Третьякова А. Я., Барабанов В. П.*
Сравнение способов инкапсулирования ацетилсалициловой кислоты в полиэлектролитные капсулы на основе хитозана 882
- Слободянюк А. И., Стрельников В. Н., Сеничев В. Ю.*
Влияние пластификатора на свойства эластомеров на основе сложного полиэфира с уретангидроксильными жесткими блоками 889
- Кудышкин В. О., Бозоров Н. И., Ашуров Н. Ш., Ашуров Н. Р., Рашидова С. Ш.*
О применении модифицированного низкомолекулярного полиэтилена в композициях с крахмалом 896
- Заикин А. Е., Ахметов А. Р.*
Формирование перколяционной сетки частицами технического углерода в смесях несовместимых полимеров в условиях сдвиговой деформации расплава 904

Катализ

- Абасов С. И., Агаева С. Б., Тагиев Д. Б., Мамедова М. Т., Зарбалиев Р. Р., Искендерова А. А., Иманова А. А., Исаева Е. С., Насирова Ф. М.*
Влияние газообразных алканов на превращение прямогонного бензина в присутствии композиционных катализаторов Co(Ni) (ZSM-5, MOR, Al₂O₃)/SO₄²⁻/ZrO₂. 909
- Греков Л. И.*
Деактивация и активация металлокомплексных катализаторов в жидкофазном синтезе трис(гидроксиметил)фосфина 919

Органический синтез и технология органических производств

- Казаков А. И., Лемперт Д. Б., Набатова А. В., Ларикова Т. С., Молоканов А. А., Зюзин И. Н., Волкова Н. Н., Кислов М. Б., Жолудев А. Ф., Яновский Л. С.*
Кинетика тепловыделения в реакции термически инициированной полимеризации 1,4-диэтинилбензола 927

Сорбционные и ионообменные процессы

- Садырбаева Т. Ж.*
Извлечение палладия(II) жидкими мембранами на основе хлоридов три-н-октиламмония и триалкилбензиламмония в условиях электродиализа. 937
- Деркачева О. Ю., Пономарев Д. А., Спицын А. А., Чу Конг Нгы*
Изменение функционального состава поверхности древесного угля при активации водяным паром 947

Журнал прикладной химии, № 8, 2021

Водородная энергетика

- Макарян И. А., Седов И. В.*
Каталитические реакторы дегидрирования жидких органических носителей водорода (обзор) 955

Неорганический синтез и технология неорганических производств

- Соснов Е. А., Малков А. А., Малыгин А. А.*
Нанотехнология молекулярного наслаивания в производстве неорганических и гибридных материалов различного функционального назначения (обзор). I. История создания и развития метода молекулярного наслаивания 967
- Лашков А. Ю., Буланов А. Д., Трошин О. Ю.*
Тепловая структура волны фильтрационного горения CaH_2 в потоке смеси $\text{SiF}_4 + \text{H}_2$ 986
- Хаттаб Ю., Александров С. Е., Федоров В. В., Коваль О. Ю.*
Влияние температуры осаждения на строение тонких пленок дисульфида молибдена, формируемых химическим осаждением из газовой фазы 993

Физико-химические исследования систем и процессов

- Семихина Л. П., Штыков С. В., Карелин Е. А.*
Активационный механизм отмыва водными растворами поверхностно-активных веществ нефтяных пленок на поверхности твердого тела 1002

Композиционные материалы

- Жинжило В. А., Лебединцева Е. А., Наумкина В. Н., Уфлянд И. Е.*
Свойства композиционного материала на основе медьсодержащей металлоорганической каркасной структуры и оксида графена 1009
- Воробьева Е. В.*
Влияние наноразмерных наполнителей Fe_3O_4 , ZnO на термоокислительную стойкость ингибированного полиэтилена 1016
- Ильинова К. О., Сафронов А. П., Бекетов И. В.*
Влияние химического состава эпоксидной смолы и ее наполнения наночастицами железа, алюминия и их оксидов на энтальпию отверждения метафенилендиамином 1023
- Щербаков А. С., Мостовой А. С., Яковлев Н. А., Арзамасцев С. В.*
Исследование влияния функционализации углеродных нанотрубок на физико-химические и механические свойства модифицированных армированных волокном композитов на основе эпоксидной смолы 1031

Прикладная электрохимия и защита металлов от коррозии

- Шатинова М. И., Авдеев Я. Г., Джафарова У. Ш.*
Замещенные пропаргиламины — ингибиторы кислотной коррозии сталей для нефтедобычи 1040

- Волков А. И., Ефремова А. О., Толстопятова Е. Г., Кондратьев В. В.*
Синтез и электрохимические свойства диоксида марганца как катодного материала для водных цинк-ионных аккумуляторов 1050
- Лазарев С. И., Хорохорина И. В., Шестаков К. В., Лазарев Д. С.*
Извлечение цинка, меди, никеля и кобальта из сточных вод гальванических производств методом электронанофильтрации 1059

Высокомолекулярные соединения и материалы на их основе

- Садовничий Д. Н., Милехин Ю. М., Калинин Ю. Г., Казаков Е. Д., Шереметьев К. Ю., Марков М. Б., Перцев Н. В., Крутиков Д. И.*
Некоторые особенности воздействия наносекундного пучка релятивистских электронов на синтактную пену с полимерной основой из бутадиен-нитрильного каучука 1065

Специфические технологические процессы

- Камешков А. В., Гайле А. А., Ахмад М., Воробьева А. Р., Башмаков П. Ю.*
Многоступенчатая экстракционная очистка газойля висбрекинга N,N-диметилформамидом 1079

Юбилей

- К 90-летию со дня рождения Станислава Ивановича Кольцова (1931–2003) 1086

Журнал прикладной химии, № 9, 2021

- Кулакова И. И., Лисичкин Г. В.*
Перспективы применения графеновых наноматериалов: сорбенты, мембраны, газовые сенсоры (обзор) 1090
- Соснов Е. А., Малков А. А., Малыгин А. А.*
Нанотехнология молекулярного наслаивания в производстве неорганических и гибридных материалов различного функционального назначения (обзор). II. Технология молекулярного наслаивания и перспективы ее коммерциализации и развития в XXI веке 1104

Неорганический синтез и технология неорганических производств

- Зо Т. Х., Колесников В. А., Конькова Т. В., Хейн Т. А., Колесников А. В.*
Извлечение гидроксида алюминия из водных хлоридных растворов в присутствии солей жесткости и поверхностно-активных веществ различной природы 1138
- Калягин Д. С., Смирнов И. В., Караван М. Д., Еремин В. В., Верховская Е. А., Калинин Е. О., Ермоленко Ю. Е.*
Синтез и аналитические характеристики новых мембранных материалов для потенциометрических сенсоров на таллий 1145

Высокомолекулярные соединения и материалы на их основе

- Барышева А. В., Мочалов Г. М., Суворов С. С.*
Получение полисилазана путем аммонолиза дихлорсилана в нуклеофильном растворителе 1149
- Воробьева Е. В.*
Термоокислительная стойкость полиэтиленовых пленок, содержащих медь и аскорбиновую кислоту 1155
- Диденко А. Л., Иванов А. Г., Богданова Е. А., Смирнова В. Е., Ваганов Г. В., Попова Е. Н., Кузнецов Д. А., Кобыхно И. А., Васильева Е. С., Толочко О. В., Светличный В. М., Юдин В. Е., Кудрявцев В. В.*
Синтез, теплостойкость и механические свойства сшитых (уретан-имидных) сополимеров, содержащих в основной цепи блоки двух различающихся по строению алифатических полиэфиров 1164

- Юнусов Х. Э., Сарымсаков А. А., Туракулов Ф. М., Рашидова С. Ш., Юркитович Т. Л., Кохан А. В., Юркитович Н. К., Алиновская В. А., Бычковский П. М., Голуб Н. В., Соломевич С. О.*
Получение стабилизированных натрий-карбоксиметилцеллюлозой наночастиц селена для создания пролонгированной формы проспирина 1186

Катализ

- Назимов Д. А., Климов О. В., Сайко А. В., Носков А. С.*
Исследование влияния паровоздушной обработки алюмохромовых катализаторов дегидрирования на их физико-химические и каталитические характеристики 1195
- Цаплин Д. Е., Остроумова В. А., Куликов Л. А., Наранов Е. Р., Егзарьянц С. В., Караханов Э. А.*
Сравнение физико-химических свойств и каталитической активности в реакции изомеризации *m*-ксилола катализаторов на основе цеолитов ZSM-12, приготовленных в гидротермальных условиях и под воздействием микроволнового излучения. 1204

Сорбционные и ионообменные процессы

- Миронов Н. А., Тазеева Э. Г., Милордов Д. В., Абилова Г. Р., Тазеев Д. И., Якубова С. Г., Якубов М. Р.*
Адсорбционно-экстрогографическое концентрирование нефтяных ванадилпорфиринов из N,N-диметилформамидного экстракта асфальтенов тяжелой нефти 1214

Журнал прикладной химии, № 10–11, 2021

- Захарян Е. М., Максимов А. Л.*
Пиролиз шин. Особенности процесса и состав продуктов реакции (обзор) 1226
- Уфлянд И. Е., Наумкина В. Н., Жинжило В. А.*
Наноккомпозиты оксида графена и металлоорганических каркасных структур (обзор) 1265

Неорганический синтез и технология неорганических производств

- Кузнецова Ю. В., Вольхин В. В., Пермякова И. А.*
Синтез струвита в водно-солевых системах в условиях возможности образования конкурирующих фаз кристаллогидратов фосфатов магния разного состава. 1283

Прикладная электрохимия и защита металлов от коррозии

- Семенча А. В., Стрекаловская Д. А., Батунова Л. П.*
Особенности анодного поведения сплавов Ti-Nb в кислых средах 1297

Высокомолекулярные соединения и материалы на их основе

- Сербиновский М. Ю., Попова О. В., Шкуракова О. Э., Финоченко Т. А.*
Исследование водопоглощения полиамидными композитами, наполненными графитовыми материалами из лигнина. 1303
- Кондратенко Ю. А., Голубева Н. К., Иванова А. Г., Уголков В. Л., Кочина Т. А., Шилова О. А.*
Улучшение физико-механических и антикоррозионных свойств покрытий на основе циклоолифатической эпоксидной матрицы 1309
- Шинкарева Е. В.*
Устойчивость и структурно-реологические свойства эпоксидных эмульсий. Стабилизация эмульсий микрочастицами полимеров 1320

Специфические технологические процессы

<i>Цодиков М. В., Чистяков А. В., Константинов Г. И., Николаев С. А., Борисов Р. С., Левин И. С., Максимов Ю. В., Гехман А. Е.</i>	
Стимулированное микроволновым излучением превращение смеси гудрона и лигнина в углеводороды в плазменно-каталитическом режиме	1336
<i>Яблокова М. А., Иваненко А. Ю., Пономаренко Е. А.</i>	
Новая технология и оборудование для переработки отходов производства нефтяного кокса	1349

Журнал прикладной химии, № 12, 2021

Высокомолекулярные соединения и материалы на их основе

<i>Мухамедиев М. Г., Бекчанов Д. Ж., Жураев М. М., Лиеберзейт П., Гафурова Д. А.</i>	
Новый сульфокатионит на основе поливинилхлорида и оценка возможности его применения для умягчения воды	1362
<i>Шилов И. Б., Хазиев А. И., Бурков А. А., Кутявина Л. Ю., Вохмянин М. А.</i>	
Получение и исследование продукта взаимодействия фосфористой кислоты с моноглицидиловым эфиром трет-бутилфенола в качестве противостарителя резин	1370
<i>Соболева Е. С., Кошель С. Г., Лебедева Н. В., Индейкин Е. А.</i>	
Состав и свойства водной фторопластовой дисперсии для получения металлполимерных покрытий	1376

Различные технологические процессы

<i>Камешков А. В., Гайле А. А., Ахмад М., Воробьева А. Р.</i>	
Экстракционная очистка тяжелого газойля установки замедленного коксования N-метилпирролидоном	1383

Неорганическая химия

<i>Чумакова В. Т., Марикуца А. В., Румянцева М. Н.</i>	
Нанокристаллический кобальтит лантана как материал для газовых сенсоров	1390
<i>Годовое содержание</i>	1399
<i>Авторский указатель</i>	1412

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Абасов С. И. 909
Абдулагатов А. И. 835
Абдулагатов И. М. 835
Абилова Г. Р. 1214
Авдеев Я. Г. 1040
Аверьков И. С. 184
Агабеков В. Е. 397
Агаева С. Б. 909
Адериха В. Н. 758
Александров С. Е. 26, 139, 993
Алиев А. Ш. 42
Алиновская В. А. 1186
Аловягина А. С. 264
Ананьев В. А. 491
Анпилогова Г. Р. 324
Антипин В. Е. 88
Антонов Б. Д. 34
Антонов С. В. 275
Арзамасцев С. В. 1031
Артемьев Г. А. 722
Артюхов Д. И. 388
Артюхов И. И. 388
Арутюнов В. С. 516, 778, 874
Афинеевский А. В. 216
Афонина Л. И. 857
Ахмад М. 1079, 1383
Ахметов А. Р. 904
Ашуруп Н. Р. 896
Ашуруп Н. Ш. 896
Аюрова О. Ж. 818

Б

Баженов С. Д. 612
Барабанов А. А. 699
Барабанов В. П. 882
Барачевский В. А. 301
Бардакова К. Н. 103
Барышева А. В. 1149
Батов А. Е. 55
Батуева Т. Д. 206, 590
Батурова Л. П. 1297

Бахтин Д. С. 612
Башмаков П. Ю. 1079
Безруков Н. П. 275
Бекетов И. В. 1023
Бекешев А. З. 666
Бекчанов Д. Ж. 1362
Белесов А. В. 353
Бельская О. Б. 240
Беляков С. А. 338
Блохин А. А. 121, 805
Богданова Е. А. 1164
Бозоров Н. И. 896
Болгару К. А. 716
Борисенкова А. А. 553
Борисов А. Н. 403
Борисов Р. С. 1336
Боровикова Л. Н. 307
Букатов Г. Д. 699
Буков Н. Н. 264
Буланов А. Д. 146, 986
Буланова А. В. 380
Бунькова Е. И. 857
Бурдуковский В. Ф. 103
Бурков А. А. 1370
Бурлакова В. Э. 867
Буряк А. К. 128, 195
Бычковский П. М. 1186

В

Ваганов Г. В. 1164
Валова Т. М. 301
Валуева С. В. 307
Вальцифер В. А. 736
Василенко С. А. 849
Васильев А. М. 570
Васильев В. А. 728
Васильева Е. С. 1164
Ващенко И. С. 711
Веревкин С. П. 507
Верховская Е. А. 1145
Винокуров С. Е. 332
Волков А. В. 612
Волков А. И. 1050

Волкова Е. Р. 316
Волкова Н. Н. 927
Володин В. А. 857
Волчо К. П. 699
Вольхин В. В. 1283
Воробьева А. Р. 1079, 1383
Воробьева Е. В. 1016, 1155
Воронина Н. С. 736
Воронова М. И. 216
Востриков С. В. 380
Вохмянин М. А. 1370
Вылегжанина М. Э. 307

Г

Гайле А. А. 1079, 1383
Гафурова Д. А. 1362
Герасимова В. М. 655
Герасин В. А. 496
Гехман А. Е. 1336
Глазов С. В. 363
Голуб Н. В. 1186
Голубев О. В. 580
Голубева Н. К. 1309
Горбунова М. Н. 206
Горбунова Т. И. 346
Горин М. А. 784
Горшков В. А. 13
Горшков Н. В. 388
Греков Л. И. 919
Грехов А. М. 612
Грицун Д. В. 264
Гришаева О. В. 491
Громов О. Г. 440
Гулиева Т. М. 21
Гюльмалиев А. М. 55, 525

Д

Дандаев А. У. 55
Дашицыренова М. С. 818
Делицын Л. М. 472
Деркачева О. Ю. 947

Джавадова С. П. 42
 Джафарова У. Ш. 1040
 Диденко А. Л. 1164
 Добровольский Ю. А. 784
 Долгушев П. А. 128
 Драчук А. О. 47
 Дроган Е. Г. 867
 Дубровский В. В. 758
 Дягилева А. Б. 256

Е

Евдокимов П. П. 621
 Егазарьянц С. В. 1204
 Елисева С. Н. 248
 Ельчищева Ю. Б. 461
 Еремин В. В. 1145
 Еремина Ю. В. 507
 Ермоленко Ю. Е. 1145
 Ермоченков И. М. 849
 Ерофеев Д. А. 646
 Ерошенко Д. В. 206
 Ефремова А. О. 1050
 Ещенко Л. С. 829

Ж

Жаворонков Д. А. 728
 Жариков К. И. 98
 Жданов А. А. 128
 Жерикова К. В. 453
 Жилкина Е. О. 507
 Жинжило В. А. 1009, 1265
 Жолудев А. Ф. 927
 Жужгов А. В. 163
 Жураев М. М. 1362

З

Заболотных С. А. 461
 Заикин А. Е. 904
 Зайченко А. Ю. 371
 Занавескин Л. Н. 562
 Зарбалиев Р. Р. 909
 Захаров А. Г. 216
 Захаров В. А. 699
 Захаров В. П. 81, 728
 Захарова Е. М. 728

Захарян Е. М. 1226
 Звекон А. А. 491
 Зверев В. С. 690
 Зекель Л. А. 55
 Земцова А. В. 631
 Зимин Я. С. 778, 874
 Зо Т. Х. 1138
 Зотов Ю. Л. 115
 Зубова Н. Г. 655
 Зюзин И. Н. 184, 927

И

Ибраев Н. Х. 445
 Иваненко А. Ю. 1349
 Иванец А. И. 603
 Иванов А. Г. 1164
 Иванова А. Г. 1309
 Иванова С. Н. 849
 Иванова Т. М. 445
 Игнагов Н. Н. 547
 Игуменов И. К. 453
 Ильин А. А. 747
 Ильина О. В. 818
 Ильинова К. О. 1023
 Иманова А. А. 909
 Индейкин Е. А. 747, 1376
 Исаева Е. С. 909
 Искендерова А. А. 909
 Исупова Л. А. 163
 Ищенко Н. Я. 21

К

Кадиев Х. М. 55, 525
 Кадиева М. Х. 525
 Кадиева М. Х. 55
 Кадыкова Ю. А. 666
 Казаков А. А. 540
 Казаков А. И. 927
 Казаков Е. Д. 1065
 Каленский А. В. 491
 Калинин Е. О. 1145
 Калинин Ю. Г. 1065
 Калягин Д. С. 1145
 Каменский М. А. 248, 811
 Камешков А. В. 1079, 1383
 Караваева А. В. 307
 Караван М. Д. 1145

Карасева Е. В. 5
 Караханов Э. А. 580, 1204
 Карелин Е. А. 1002
 Катасонова О. Н. 411
 Кашин А. М. 784
 Квасников М. Ю. 711
 Киселев Н. В. 388
 Кисельков Д. М. 206
 Кислов В. М. 363
 Кислов М. Б. 927
 Китикова Н. В. 603
 Климов О. В. 1195
 Кобычно И. А. 1164
 Коваль О. Ю. 993
 Козлов А. В. 784
 Колесников А. В. 1138
 Колесников В. А. 1138
 Колосницын В. С. 5
 Колычев И. А. 570
 Кольцов Н. И. 296, 535
 Кондратенко Ю. А. 1309
 Кондратьев В. В. 248, 811, 1050
 Кондрашова Н. Б. 316
 Константинов Г. И. 1336
 Конькова Т. В. 1138
 Копчук Д. С. 722
 Коркунова О. С. 103
 Корниенко Н. В. 596
 Корнопольцев В. Н. 818
 Космынина М. М. 540
 Костина А. С. 570
 Косяков Д. С. 353
 Кохан А. В. 1186
 Кочина Т. А. 1309
 Кошель С. Г. 1376
 Крайнова Д. А. 338
 Краснов В. В. 388
 Криворотов А. С. 553
 Крисюк В. В. 453
 Кругляков В. Ю. 163
 Крутиков Д. И. 1065
 Крылова А. Ю. 109
 Кудрявцев В. В. 1164
 Кудышкин В. О. 896
 Кузнецов А. Е. 767
 Кузнецов Д. А. 1164
 Кузнецова С. А. 174
 Кузнецова Ю. В. 1283
 Кузьмин А. В. 338
 Кулакова И. И. 1090
 Куликов А. Б. 109

Куликов Л. А. 612, 1204
 Куликова М. В. 109
 Куликова Т. В. 346
 Куляко Ю. М. 332
 Курбанова Н. И. 21
 Курбатов В. Г. 747
 Куренков В. В. 496
 Куркин Т. С. 225
 Кутявина Л. Ю. 1370

Л

Лавренов А. В. 596
 Ладесов А. В. 353
 Лазарев Д. С. 1059
 Лазарев С. И. 547, 1059
 Лапатин Н. А. 403
 Лапшина М. А. 621
 Ларикова Т. С. 927
 Лашков А. Ю. 146, 986
 Лебедева Н. В. 1376
 Лебединцева Е. А. 1009
 Левин И. С. 1336
 Левкина Н. Л. 655
 Лемперт Д. Б. 98, 184, 927
 Лиеберзейт П. 1362
 Лисичкин Г. В. 1090
 Литосов Г. Э. 646
 Луговой Ю. М. 540
 Лукашов В. В. 453

М

Магомадов Э. Э. 55
 Майнагашев И. Я. 699
 Майорова А. В. 346
 Макарян И. А. 955
 Максимов А. Л. 562, 1226
 Максимов Н. М. 507
 Максимов Ю. В. 1336
 Максумова А. М. 835
 Малахов А. О. 612
 Малков А. А. 967, 1104
 Мальгин А. А. 767, 967, 1104
 Мальчик А. Г. 174
 Мамедова М. Т. 909
 Манжай В. Н. 716

Мансуров Р. Р. 690
 Марикуца А. В. 1390
 Марков М. Б. 1065
 Мартыненко Е. А. 380
 Марютина Т. А. 411
 Матюшин Д. Д. 128
 Махиянов Н. 72
 Мацько М. А. 699
 Машляковский Л. Н. 646
 Меджидзаде В. А. 42
 Мельникова Г. Б. 397
 Мельчаков И. С. 562
 Микушина Ю. В. 824
 Милехин Ю. М. 1065
 Милов К. В. 784
 Милордов Д. В. 1214
 Милосердов П. А. 13
 Милосердова О. М. 13
 Минаев Н. В. 103
 Миргалеев Г. М. 882
 Миронов Н. А. 1214
 Митусова К. А. 307
 Мифтахов Э. Н. 81
 Михайленко М. А. 121, 805
 Мишенина Л. Н. 174
 Могнонов Д. М. 818
 Моисеев А. В. 507
 Молоканов А. А. 927
 Молокитина Н. С. 47
 Морачевский А. Г. 683
 Мостовой А. С. 666, 1031
 Мосягина С. А. 453
 Мохов В. М. 115
 Мочалов Г. М. 1149
 Мурашкин Ю. В. 121
 Мурашкин Ю. В. 805
 Муринов Ю. И. 324
 Мустафина С. А. 81
 Мухамедиев М. Г. 1362
 Мухтудинова А. И. 248
 Мясоедов Б. Ф. 332

Н

Набатова А. В. 927
 Назимов Д. А. 1195
 Наранов Е. Р. 1204

Насирова Ф. М. 909
 Насыров И. Ш. 81, 728
 Наумкина В. Н. 1009
 Наумкина В. Н. 1265
 Небыков Д. Н. 115
 Нестерова Н. А. 307
 Неудачина Л. К. 482
 Нехорошев В. П. 233
 Нечаев А. И. 736
 Нечепуренко И. В. 699
 Никитин А. В. 516, 778, 874
 Никитина В. А. 590
 Николаев С. А. 1336
 Никонов И. Л. 722
 Нифантьев И. Э. 233, 722
 Новаков И. А. 225
 Новожилова Е. А. 767
 Носков А. С. 1195

О

Озерин А. С. 225
 Озерский А. В. 516
 Озерский А. В. 778
 Озерский А. В. 874
 Орлова Д. Н. 553
 Осипова В. А. 482
 Остроумова В. А. 1204

П

Павлов П. Т. 461
 Пак В. Н. 403
 Палчаев Д. К. 835
 Панарин Е. Ф. 307
 Патрушев Ю. В. 128
 Первова М. Г. 346
 Перевалов С. А. 332
 Перевислов С. Н. 153, 674
 Перепада М. В. 316
 Перепелицина Е. О. 621
 Пермьякова И. А. 1283
 Перцев Н. В. 1065
 Першина С. В. 34
 Песецкий С. С. 758
 Пестов А. В. 482

Петров Н. Н. 264
 Петрова Ю. Г. 264
 Петрухина Н. Н. 275
 Пилипенко Е. Н. 363
 Пилюшенко К. С. 332
 Пимерзин А. А. 380, 507
 Пирязев А. А. 496
 Поденко Л. С. 47
 Подзорова М. В. 638
 Подлесный Д. Н. 371
 Покрышкин С. А. 353
 Полевая В. Г. 612
 Полуниин К. Е. 195
 Полунина И. А. 195
 Полянский К. К. 547
 Пономарев Д. А. 947
 Пономаренко Е. А. 1349
 Попов А. К. 540
 Попов Л. Д. 867
 Попов Ю. В. 115
 Попова А. Н. 491
 Попова Е. Н. 1164
 Попова О. В. 1303
 Порсин А. В. 784
 Проценко Р. С. 163
 Пугачёва Т. А. 747
 Пьянова Л. Г. 596

Р

Рабданов М. Х. 835
 Радушев А. В. 590
 Радченко Ф. С. 225
 Разносчиков В. В. 184
 Распутин Н. А. 722
 Рахимова М. А. 621
 Рашидова С. Ш. 896, 1186
 Регер А. А. 716
 Родин М. Д. 621
 Роевков Н. Д. 26, 139
 Романова Л. Б. 621
 Рублёва Н. В. 216
 Руденко А. В. 570
 Румянцева М. Н. 1390
 Русинов П. Г. 722
 Рычков А. А. 767

С

Савельев Б. В. 332
 Савельев Ю. А. 440
 Савилов С. В. 445
 Савонина Е. Ю. 411
 Савченко В. И. 516, 874
 Садовничий Д. Н. 1065
 Садырбаева Т. Ж. 937
 Саетова Н. С. 338
 Сайко А. В. 1195
 Салахутдинов Н. Ф. 699
 Салганская М. В. 363, 371
 Салганский Е. А. 371
 Самиева Д. А. 849
 Сапсалёв Д. В. 397
 Сарымсаков А. А. 1186
 Сафронов А. П. 690, 1023
 Сачкова Н. В. 13
 Светличный В. М. 1164
 Седанова А. В. 596
 Седов В. П. 553
 Седов И. В. 516, 778, 874, 955
 Семенча А. В. 1297
 Семихина Л. П. 1002
 Сеничев В. Ю. 889
 Сербиновский М. Ю. 1303
 Сергеев С. А. 699
 Сериков Т. М. 445
 Ситников П. А. 88
 Слободинюк А. И. 316, 889
 Смирнов И. В. 1145
 Смирнова А. И. 256
 Смирнова В. Е. 1164
 Смирнова Н. Н. 64
 Соболева Е. С. 1376
 Соколова Н. Б. 631
 Солманов П. С. 507
 Соломевич С. О. 1186
 Соломянский А. Е. 397
 Соснов Е. А. 1104
 Соснов Е. А. 967
 Спицын А. А. 947
 Стрекаловская Д. А. 1297
 Стрельников В. Н. 736, 889
 Суворов С. С. 1149
 Сумич А. И. 829
 Супрун Е. А. 163

Суворов О. В. 216
 Суясова М. В. 553

Т

Тагиев Д. Б. 42, 909
 Тазеев Д. И. 1214
 Тазеева Э. Г. 1214
 Тарасов А. Е. 621
 Таугиева М. А. 867
 Темердашев З. А. 570
 Теренченко А. С. 784
 Терехов А. В. 562
 Терехова Е. Н. 240
 Тертгышная Ю. В. 638
 Тимакова Е. В. 857
 Тимашев П. С. 103
 Тимофеев К. А. 778
 Тимошкина В. В. 507
 Тихомирова Е. Л. 440
 Тихонов А. Н. 784
 Толочко О. В. 1164
 Толстопятова Е. Г. 1050
 Толстопятова Е. Г. 811
 Третьякова А. Я. 882
 Трофимов Т. И. 332
 Трохин В. Е. 540
 Трошин О. Ю. 146, 986
 Трушляков В. И. 98
 Туракулов Ф. М. 1186
 Тургамбаева А. Е. 453

У

Уголков В. Л. 1309
 Ульянов А. В. 195
 Устинова Т. П. 655
 Уфлянд И. Е. 1009
 Уфлянд И. Е. 867, 1265

Ф

Фарленков А. С. 34, 338
 Федоров В. В. 993
 Федосеев М. С. 88

Федосеева Е. А. 482
 Финоченко Т. А. 1303
 Фирсова Е. Г. 683
 Фокин И. Г. 516
 Фокин Н. С. 553
 Фомин С. В. 553
 Фрейман В. М. 371
 Фурсина А. Б. 264
 Фуфаева М. С. 716

Х

Хазиев А. И. 1370
 Харитоновна А. В. 461
 Хаттаб Ю. 993
 Хейн Т. А. 1138
 Холмогорова А. С. 482
 Холхоев Б. Ч. 103
 Хоменко Н. Ю. 13
 Хомко Е. В. 646
 Хорохорина И. В. 1059

Ц

Цаплин Д. Е. 1204
 Цветков М. В. 371
 Цветкова Ю. Ю. 363, 371
 Цодиков М. В. 1336

Ч

Чеканова Л. Г. 461
 Чернова Г. В. 461
 Чернюк С. Д. 690
 Черняев Д. А. 747
 Чжоу Х. 580
 Чистяков А. В. 1336
 Чу Конг Нгъи 947
 Чудакова М. В. 109
 Чумакова В. Т. 1390

Ш

Шаповалов В. А. 758
 Шатирова М. И. 1040
 Шафигулин Р. В. 380
 Шашков М. В. 128
 Шашкова И. Л. 603
 Шеина Л. В. 5
 Шереметьев К. Ю. 1065
 Шестаков К. В. 547, 1059
 Шилов И. Б. 1370
 Шилова О. А. 1309
 Шилова С. В. 882
 Шинкарева Е. В. 1320
 Шишмаков А. Б. 824
 Шкреба Е. В. 811
 Шкуракова О. Э. 1303
 Шолохова А. Ю. 128
 Штыков С. В. 1002

Шулевич Ю. В. 225
 Шурупов О. К. 728

Щ

Щербаков А. С. 1031
 Щербаков И. Н. 867
 Щербакова К. В. 115

Ю

Юдин В. Е. 1164
 Юнусов Х. Э. 1186
 Юрасова О. В. 849
 Юркштович Н. К. 1186
 Юркштович Т. Л. 1186
 Юхин Ю. М. 857

Я

Яблокова М. А. 1349
 Яковлев А. В. 388
 Яковлев Н. А. 1031
 Яковлев С. В. 722
 Яковлева Е. В. 388
 Якубов М. Р. 1214
 Якубова С. Г. 1214
 Яновский Л. С. 98, 184, 927