



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

ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

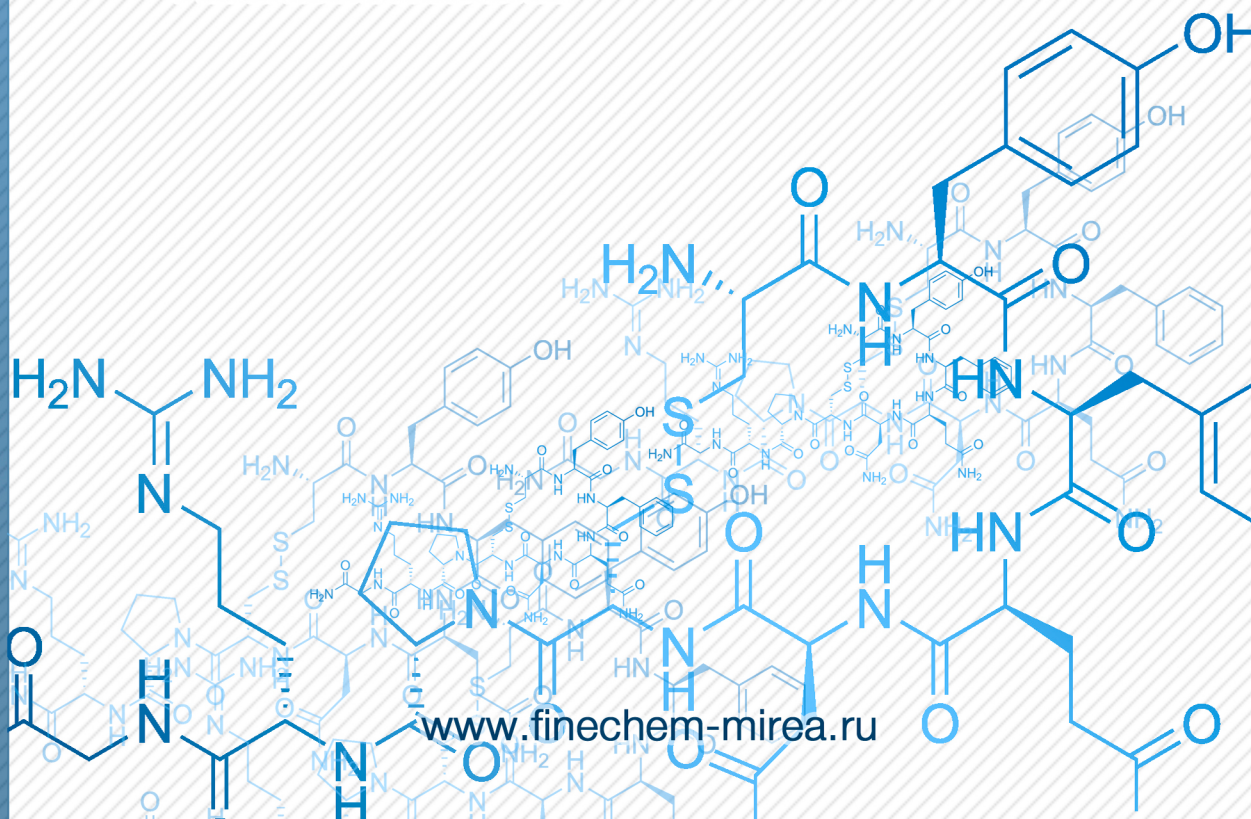
Fine Chemical Technologies

- | Теоретические основы химической технологии
- | Химия и технология органических веществ
- | Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений
- | Биохимия и биотехнология
- | Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе
- | Химия и технология неорганических материалов
- | Аналитические методы в химии и химической технологии
- | Математические методы и информационные системы в химической технологии

20(2)

2025

www.finechem-mirea.ru





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

ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Fine Chemical Technologies

- Теоретические основы химической технологии
- Химия и технология органических веществ
- Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений
- Биохимия и биотехнология
- Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе
- Химия и технология неорганических материалов
- Аналитические методы в химии и химической технологии
- Математические методы и информационные системы в химической технологии

Тонкие химические технологии =
Fine Chemical Technologies.
Том 20, № 2, 2025

Tonkie Khimicheskie Tekhnologii =
Fine Chemical Technologies.
Vol. 20, No. 2, 2025

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-2>
www.finechem-mirea.ru

**Тонкие химические технологии =
Fine Chemical Technologies
2025, том 20, № 2**

Научно-технический рецензируемый журнал «Тонкие химические технологии» освещает современные достижения фундаментальных и прикладных исследований в области тонких химических технологий, включая теоретические основы химической технологии, химию и технологию лекарственных препаратов и биологически активных соединений, органических веществ и неорганических материалов, биохимию и биотехнологию, синтез и переработку полимеров и композитов на их основе, аналитические и математические методы и информационные системы в химии и химической технологии.

Учредитель и издатель

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» 119454, РФ, Москва, пр-т Вернадского, д. 78.
Периодичность: один раз в два месяца.
Журнал основан в 2006 году. До 2015 года издавался под названием «Вестник МИТХТ» (ISSN 1819-1487).

Журнал входит в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов ВАК РФ.

Индексируется: SCOPUS, DOAJ, Chemical Abstracts, РИНЦ (Science Index), RSCI, Ulrich's International Periodicals Directory

Главный редактор:

Тимошенко Андрей Всеволодович – д.т.н., к.х.н., профессор, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 56576076700, ResearcherID Y-8709-2018, <https://orcid.org/0000-0002-6511-7440>, timoshenko@mirea.ru

Заместитель главного редактора:

Фомичёв Валерий Вячеславович – д.х.н., профессор, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 57196028937, <http://orcid.org/0000-0003-4840-0655>, fomichev@mirea.ru

Редакция:

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

РФ, 119571, Москва, пр. Вернадского, 86, оф. Р-108.
Тел.: +7 (499) 600-80-80 (#31288)
E-mail: seredina@mirea.ru

Регистрационный номер и дата принятия решения о регистрации СМИ: ПИ № ФС 77-74580 от 14.12.2018 г. СМИ зарегистрировано Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)

Индекс по Объединенному каталогу «Пресса России»: **36924**

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

**Tonkie Khimicheskie Tekhnologii =
Fine Chemical Technologies
2025, Vol. 20, No. 2**

The peer-reviewed scientific and technical journal Fine Chemical Technologies highlights the modern achievements of fundamental and applied research in the field of fine chemical technologies, including the theoretical basis of chemical technology, chemistry and technology of medicinal compounds and biologically active substances, organic substances and inorganic materials, biochemistry and biotechnology, synthesis and processing of polymers and polymeric composites, analytical and mathematical methods and information systems in chemistry and chemical technology.

Founder and Publisher

Federal State Budget
Educational Institution of Higher Education
“MIREA – Russian Technological University”
78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russian Federation.
Publication frequency: bimonthly.
The journal was founded in 2006. The name was Vestnik MITHT until 2015 (ISSN 1819-1487).

The journal is included into the List of peer-reviewed science press of the State Commission for Academic Degrees and Titles of the Russian Federation.

The journal is indexed: SCOPUS, DOAJ, Chemical Abstracts, Science Index, RSCI, Ulrich's International Periodicals Directory

Editor-in-Chief:

Andrey V. Timoshenko – Dr. Sci. (Eng.), Cand. Sci. (Chem.), Professor, MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 56576076700, ResearcherID Y-8709-2018, <https://orcid.org/0000-0002-6511-7440>, timoshenko@mirea.ru

Deputy Editor-in-Chief:

Valery V. Fomichev – Dr. Sci. (Chem.), Professor, MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 57196028937, <http://orcid.org/0000-0003-4840-0655>, fomichev@mirea.ru

Editorial staff:

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

86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russian Federation.
Phone: +7 (499) 600-80-80 (#31288)
E-mail: seredina@mirea.ru

The registration number ПИ № ФС 77-74580 was issued in December 14, 2018 by the Federal Service for Supervision of Communications, Information Technology, and Mass Media of Russia

The subscription index of *Pressa Rossii*: **36924**

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Блохин Андрей Викторович – д.х.н., профессор
Белорусского государственного университета, Минск,
Беларусь.
Scopus Author ID 7101971167, ResearcherID AAF-8122-2019,
<https://orcid.org/0000-0003-4778-5872>,
blokhin@bsu.by.

Верёвкин Сергей Петрович – д.т.н., профессор
Университета г. Росток, Росток, Германия.
Scopus Author ID 7006607848, ResearcherID G-3243-2011,
<https://orcid.org/0000-0002-0957-5594>,
Sergey.verevkin@uni-rostock.de.

Жижин Константин Юрьевич – член-корр.
Российской академии наук (РАН), д.х.н., профессор,
Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Российская Федерация.
Scopus Author ID 6701495620, ResearcherID C-5681-2013,
<http://orcid.org/0000-0002-4475-124X>,
kyuzhizhin@igic.ras.ru.

Иванов Игорь Владимирович – д.х.н., профессор,
МИРЭА – Российский технологический университет,
Москва, Российская Федерация.
Scopus Author ID 34770109800, ResearcherID I-5606-2016,
<http://orcid.org/0000-0003-0543-2067>,
ivanov_i@mirea.ru.

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

Крутько Эльвира Тихоновна – д.т.н., профессор
Белорусского государственного технологического
университета, Минск, Беларусь.
Scopus Author ID 6602297257,
ela_krutko@mail.ru.

Мирошников Анатолий Иванович – академик РАН,
д.х.н., профессор, Институт биоорганической
химии им. академиков М.М. Шемякина
и Ю.А. Овчинникова РАН, член Президиума РАН,
председатель Президиума Пушкинского научного
центра РАН, Москва, Российская Федерация.
Scopus Author ID 7006592304, ResearcherID G-5017-2017,
aiv@ibch.ru.

Музафаров Азиз Мансурович – академик РАН,
д.х.н., профессор, Институт элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва,
Российская Федерация.
Scopus Author ID 7004472780, ResearcherID G-1644-2011,
<https://orcid.org/0000-0002-3050-3253>,
aziz@ineos.ac.ru.

EDITORIAL BOARD

Andrey V. Blokhin – Dr. Sci. (Chem.), Professor,
Belarusian State University, Minsk, Belarus.
Scopus Author ID 7101971167,
ResearcherID AAF-8122-2019,
<https://orcid.org/0000-0003-4778-5872>,
blokhin@bsu.by.

Sergey P. Verevkin – Dr. Sci. (Eng.), Professor,
University of Rostock, Rostock, Germany.
Scopus Author ID 7006607848, ResearcherID G-3243-2011,
<https://orcid.org/0000-0002-0957-5594>,
Sergey.verevkin@uni-rostock.de.

Konstantin Yu. Zhizhin – Corresponding Member
of the Russian Academy of Sciences (RAS), Dr. Sci. (Chem.),
Professor, N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic
Chemistry of the RAS, Moscow, Russian Federation.
Scopus Author ID 6701495620, ResearcherID C-5681-2013,
<http://orcid.org/0000-0002-4475-124X>,
kyuzhizhin@igic.ras.ru.

Igor V. Ivanov – Dr. Sci. (Chem.), Professor,
MIREA – Russian Technological University, Moscow,
Russian Federation.
Scopus Author ID 34770109800, ResearcherID I-5606-2016,
<http://orcid.org/0000-0003-0543-2067>,
ivanov_i@mirea.ru.

Carlos A. Cardona – PhD (Eng.), Professor,
National University of Columbia, Manizales,
Colombia.
Scopus Author ID 7004278560,
<http://orcid.org/0000-0002-0237-2313>,
ccardonaal@unal.edu.co.

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

Anatolii I. Miroshnikov – Academician at the RAS,
Dr. Sci. (Chem.), Professor, M.M. Shemyakin
and Yu.A. Ovchinnikov Institute of Bioorganic Chemistry
of the RAS, Member of the Presidium of the RAS,
Chairman of the Presidium of the RAS Pushchino
Research Center, Moscow, Russian Federation.
Scopus Author ID 7006592304, ResearcherID G-5017-2017,
aiv@ibch.ru.

Aziz M. Muzafarov – Academician at the RAS,
Dr. Sci. (Chem.), Professor, A.N. Nesmeyanov Institute
of Organoelement Compounds of the RAS, Moscow,
Russian Federation.
Scopus Author ID 7004472780, ResearcherID G-1644-2011,
<https://orcid.org/0000-0002-3050-3253>,
aziz@ineos.ac.ru.

Новаков Иван Александрович – академик РАН, д.х.н., профессор, президент Волгоградского государственного технического университета, Волгоград, Российская Федерация. Scopus Author ID 7003436556, ResearcherID I-4668-2015, <http://orcid.org/0000-0002-0980-6591>, president@vstu.ru.

Озерин Александр Никифорович – член-корр. РАН, д.х.н., профессор, Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 7006188944, ResearcherID J-1866-2018, <https://orcid.org/0000-0001-7505-6090>, ozerin@ispm.ru.

Пакканен Тапани – PhD, профессор, Департамент химии, Университет Восточной Финляндии, Йоенсуу, Финляндия. Scopus Author ID 7102310323, tapani.pakkanen@uef.fi.

Помбейро Армандо – академик Академии наук Лиссабона, PhD, профессор, президент Центра структурной химии Высшего технического института Университета Лиссабона, Португалия. Scopus Author ID 7006067269, ResearcherID I-5945-2012, <https://orcid.org/0000-0001-8323-888X>, pombeiro@ist.utl.pt.

Пышный Дмитрий Владимирович – член-корр. РАН, д.х.н., профессор, Институт химической биологии и фундаментальной медицины Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Российская Федерация. Scopus Author ID 7006677629, ResearcherID F-4729-2013, <https://orcid.org/0000-0002-2587-3719>, pyshnyi@niboch.nsc.ru.

Сигов Александр Сергеевич – академик РАН, д.ф.-м.н., профессор, президент МИРЭА – Российского технологического университета, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 35557510600, ResearcherID L-4103-2017, sigov@mirea.ru.

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

Трохимчук Анджеј – д.х.н., профессор, Химический факультет Вроцлавского политехнического университета, Вроцлав, Польша. Scopus Author ID 7003604847, andrzej.trochimczuk@pwr.edu.pl.

Цивадзе Аслан Юсупович – академик РАН, д.х.н., профессор, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 7004245066, ResearcherID G-7422-2014, tsiv@phyche.ac.ru.

Ivan A. Novakov – Academician at the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, President of the Volgograd State Technical University, Volgograd, Russian Federation. Scopus Author ID 7003436556, ResearcherID I-4668-2015, <http://orcid.org/0000-0002-0980-6591>, president@vstu.ru.

Alexander N. Ozerin – Corresponding Member of the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials of the RAS, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 7006188944, ResearcherID J-1866-2018, <https://orcid.org/0000-0001-7505-6090>, ozerin@ispm.ru.

Tapani A. Pakkanen – PhD, Professor, Department of Chemistry, University of Eastern Finland, Joensuu, Finland. Scopus Author ID 7102310323, tapani.pakkanen@uef.fi.

Armando J.L. Pombeiro – Academician at the Academy of Sciences of Lisbon, PhD, Professor, President of the Center for Structural Chemistry of the Higher Technical Institute of the University of Lisbon, Lisbon, Portugal. Scopus Author ID 7006067269, ResearcherID I-5945-2012, <https://orcid.org/0000-0001-8323-888X>, pombeiro@ist.utl.pt.

Dmitrii V. Pyshnyi – Corresponding Member of the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Institute of Chemical Biology and Fundamental Medicine, Siberian Branch of the RAS, Novosibirsk, Russian Federation. Scopus Author ID 7006677629, ResearcherID F-4729-2013, <https://orcid.org/0000-0002-2587-3719>, pyshnyi@niboch.nsc.ru.

Alexander S. Sigov – Academician at the RAS, Dr. Sci. (Phys. and Math.), Professor, President of MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 35557510600, ResearcherID L-4103-2017, sigov@mirea.ru.

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

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

Aslan Yu. Tsivadze – Academician at the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the RAS, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 7004245066, ResearcherID G-7422-2014, tsiv@phyche.ac.ru.

СОДЕРЖАНИЕ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

95

Д.Г. Рудаков, С.М. Харламов, П.С. Клаузер, Е.А. Анохина, А.В. Тимошенко
Экстрактивная ректификация смеси тетрагидрофуран–этилацетат–вода в схемах, включающих колонны с боковыми секциями и отборами

БИОХИМИЯ И БИОТЕХНОЛОГИЯ

107

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

119

А.М. Сульман, В.П. Молчанов, Д.В. Балакишина, О.В. Гребенникова, В.Г. Матвеева
Новые наноструктурированные носители для иммобилизации целлюлаз

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

137

Н.В. Сидоренко, М.А. Ваниев, Ю.М. Мкртчян, Н.А. Салыкин, А.А. Вернигора, И.А. Новаков
N-[(1RS)-камфан-2-илиден]анилин — новый эффективный жидкий УФ-абсорбер для 3D-печати в условиях фотохимического инициирования

146

П.Г. Шеленков, П.В. Пантюхов, А.А. Ольхов, А.А. Попов
Газопроницаемость пленок на основе смесей полиэтиленов низкой плотности — сэквиленов с целлюлозосодержащими наполнителями

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

156

Ю.С. Елькина, В.А. Власов, Е.Н. Лысенко, А.П. Суржиков
Влияние содержания лантана в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{O--La(OH)}_3$ на фазообразование и свойства композиционного материала

167

О.В. Слатинская, Г.О. Степанов, О.В. Фартушина, Е.В. Зубков, А.Д. Затыкина, О.М. Гизитдинова, Н.С. Карпов, А.В. Смирнов, В.С. Борискин, Н.Н. Родионова, А.О. Петрова
Поствибрационная активность электрохимически активированной воды

ИСПРАВЛЕНИЯ

185

Igor G. Solomonik, Vladimir Z. Mordkovich, Andrei S. Gorshkov
Исправления к статье «Study into optimizing the temperature regime for the reduction of Fischer–Tropsch synthesis catalysts»

Contents

THEORETICAL BASIS OF CHEMICAL TECHNOLOGY

- 95** *Danila G. Rudakov, Sergey M. Kharlamov, Pavel S. Klauzner, Elena A. Anokhina, Andrey V. Timoshenko*
Extractive distillation of tetrahydrofuran–ethyl acetate–water mixture in schemes including columns with side sections and side draws

BIOCHEMISTRY AND BIOTECHNOLOGY

- 107** *Elena D. Avdonina, Kristina A. Pervoykina, Ludmila V. Verkhovskaya, Dmitriy N. Shcherbinin, Natalia Yu. Viskova, Irina S. Kruzhkova, Maria A. Ilina, Larisa V. Kudriavtseva, Lyudmila V. Kolobukhina, Maksim M. Shmarov, Natalya A. Antipyat, Alexander L. Gintsburg, Igor N. Tyurin*
Production of the recombinant hemagglutinin protein of the swine influenza virus A/H1N1 and analysis of its physicochemical and antigenic properties
- 119** *Alexandrina M. Sulman, Vladimir P. Molchanov, Daria V. Balakshina, Olga V. Grebennikova, Valentina G. Matveeva*
New nanostructured carriers for cellulase immobilization

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS

- 137** *Nina V. Sidorenko, Marat A. Vaniev, Iurii M. Mkrtchyan, Nikita A. Salykin, Andrey A. Vernigora, Ivan A. Novakov*
N-[(1RS)-camphane-2-ylidene]aniline: A novel efficient liquid UV absorber for 3D printing
- 146** *Pavel G. Shelenkov, Petr V. Pantyukhov, Anatoly A. Olkhov, Anatoly A. Popov*
Gas permeability of films based on low-density polyethylene–ethylene-vinyl acetate blends with cellulosic fillers

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS

- 156** *Yuliya S. Elkina, Vitaly A. Vlasov, Elena N. Lysenko, Anatoly P. Surzhikov*
The influence of lanthanum content in the $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{O--La(OH)}_3$ system on phase formation and properties of composite material
- 167** *Olga V. Slatinskaia, German O. Stepanov, Olga V. Fartushnaya, Evgenii V. Zubkov, Anastasia D. Zatykina, Olesya M. Gizitdinova, Nikita S. Karpov, Alexey V. Smirnov, Vladimir S. Boriskin, Natalia N. Rodionova, Anastasia O. Petrova*
Post-vibration activity of electrochemically activated water

ERRATUM

- 185** *Igor G. Solomonik, Vladimir Z. Mordkovich, Andrei S. Gorshkov*
Erratum to the article “Study into optimizing the temperature regime for the reduction of Fischer–Tropsch synthesis catalysts”

Теоретические основы химической технологии
Theoretical basis of chemical technology

УДК 660:51.001.57+66

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-2-95-106>

EDN XRBSSO



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Экстрактивная ректификация смеси тетрагидрофуран–этилацетат–вода в схемах, включающих колонны с боковыми секциями и отборами

Д.Г. Рудаков, С.М. Харламов, П.С. Клаузнер✉, Е.А. Анохина, А.В. Тимошенко

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

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

Аннотация

Цели. Провести оценку энергетической эффективности применения схем, включающих колонны с боковыми секциями и отборами, в процессе экстрактивной ректификации смеси тетрагидрофуран–этилацетат–вода с диметилсульфоксидом в качестве разделяющего агента.

Методы. Основным методом исследования являлся вычислительный эксперимент, реализуемый с применением программного комплекса Aspen Plus v. 12. Для моделирования парожидкостного равновесия было использовано уравнение локальных составов UNIQUAC. Параметрическая оптимизация всех рассмотренных в работе схем экстрактивной ректификации выполнялась по критерию суммарных энергетических затрат в кипятильниках колонн.

Результаты. С применением метода графов на основе базовой схемы двухступенчатой экстрактивной ректификации, состоящей из двухотборных колонн, синтезировано два варианта схем, включающих комплексы с частично связанными тепловыми и материальными потоками, и два варианта схем, включающих колонны с боковым отбором. Определены оптимальные рабочие параметры базовой схемы, а также всех полученных на ее основе схем. Схемы, включающие колонны с боковыми отборами, смоделированы в двух вариантах, а именно: с отбором бокового потока в паровой и в жидкой фазах. Проведена оценка энергоэффективности предложенных схем по сравнению с базовой схемой.

Выводы. Выявлено, что фазовое состояние бокового отбора мало влияет на суммарные энергозатраты в кипятильниках колонн, при этом количество жидкофазного бокового потока в 1.4–5.2 раза больше, чем парофазного. Установлено, что среди схем, включающих сложные колонны с боковой секцией, максимальное снижение энергозатрат на 5.9% относительно схемы из двухотборных колонн обеспечивает схема, в которой реализуется термическая связь между второй экстрактивной колонной и колонной регенерации разделяющего агента. Термическое связывание экстрактивных колонн дает существенно меньшую экономию энергозатрат (1.36%). Среди схем, включающих сложные колонны с боковым отбором, наибольшей энергоэффективностью (5.9%) характеризуется схема, в которой осуществляется отбор потока в паровой фазе из второй экстрактивной колонны в колонну регенерации.

Ключевые слова

экстрактивная ректификация, боковые отборы, боковые секции, тетрагидрофуран, этилацетат, вода, энергосбережение

Поступила: 16.10.2024

Доработана: 19.12.2024

Принята в печать: 21.02.2025

Для цитирования

Рудаков Д.Г., Харламов С.М., Клаузнер П.С., Анохина Е.А., Тимошенко А.В. Экстрактивная ректификация смеси тетрагидрофуран – этилацетат – вода в схемах, включающих колонны с боковыми секциями и отборами. *Тонкие химические технологии*. 2025;20(2):95–106. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-2-95-106>

RESEARCH ARTICLE

Extractive distillation of tetrahydrofuran–ethyl acetate–water mixture in schemes including columns with side sections and side draws

Danila G. Rudakov, Sergey M. Kharlamov, Pavel S. Klauzner✉, Elena A. Anokhina,
Andrey V. Timoshenko

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

✉ Corresponding author; e-mail: klauzner@mirea.ru

Abstract

Objectives. The work set out to evaluate the energy efficiency of using schemes including columns with side sections and side draws in the extractive distillation of tetrahydrofuran–ethyl acetate–water mixture with dimethyl sulfoxide as an entrainer.

Methods. The main research method consisted of a computational experiment with the Aspen Plus v. 12 software package. The local composition UNIQUAC equation model was used for describing vapor–liquid equilibrium. Parametric optimization of initial scheme and schemes, including columns with side sections and side draws, was carried out according to the criterion of energy consumptions in distillation columns reboilers.

Results. Two variants of schemes including partially thermally coupled distillation columns and two variants of schemes including columns with side draws were synthesized on the basis of the conventional scheme of double extractive distillation consisting of two-withdrawal columns using the graph method. The optimal operating parameters of the conventional scheme and all schemes obtained on its basis were determined. The schemes, including columns with side draw, were modeled in two variants, namely, in the vapor phase with side draw, and in the liquid phase. The energy efficiency of the proposed schemes was evaluated in comparison with the conventional scheme.

Conclusions. The phase state of the side draw is shown to have little effect on the total energy consumption in column reboilers, the amount of liquid-phase side draw being 1.4–5.2 times greater than that of vapor-phase draw. Among the schemes including complex columns with a side section, the maximum reduction of energy consumption by 5.9% in relation to the scheme of two-withdrawal columns is provided by the scheme according to which the thermal coupling between the second extractive column and the regeneration column of the entrainer is realized. Thermal coupling of extractive columns provides a significantly lower energy saving (1.36%). Among the schemes including complex columns with side draw, the greatest energy efficiency (5.9%) is characterized by the scheme in which the draw in the vapor phase is taken from the second extractive column to the regeneration column.

Keywords

extractive distillation, side draws, side sections, tetrahydrofuran, ethyl acetate, water,
energy saving

Submitted: 16.10.2024

Revised: 19.12.2024

Accepted: 21.02.2025

For citation

Rudakov D.G., Kharlamov S.M., Klauzner P.S., Anokhina E.A., Timoshenko A.V. Extractive distillation of tetrahydrofuran–ethyl acetate–water mixture in schemes including columns with side sections and side draws. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2025;20(2):95–106. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-2-95-106>

ВВЕДЕНИЕ

Тетрагидрофуран (ТГФ) и этилацетат (ЭАц) применяются в качестве растворителей в фармацевтической промышленности и в результате проведения технологического процесса получения некоторых лекарственных препаратов попадают в сточные воды [1]. Разделение смеси ТГФ–ЭАц–вода на чистые компоненты затруднено из-за наличия двух бинарных азеотропов ТГФ–вода и ЭАц–вода [2]. Для разделения данной смеси может быть использована экстрактивная ректификация (ЭР), которая является наиболее широко распространенным методом разделения азеотропных смесей и смесей компонентов с относительной летучестью, близкой к единице. Однако, как и обычная ректификация, ЭР обладает низкой термодинамической эффективностью, что приводит к высоким затратам тепловой энергии на ее осуществление и обуславливает актуальность поиска способов повышения ее энергоэффективности [3–5].

Один из подходов к снижению энергозатрат предполагает передачу тепла, отводимого из укрепляющей секции колонны, в отгонную секцию той же или другой колонны, что реализуется в схемах с применением тепловых насосов [6–8] и неадиабатической ректификации [9–11]. На этой же концепции основаны схемы с применением внутренней теплоинтеграции [11, 12], называемые в англоязычной литературе HIDIc (heat integrated distillation column). Следует отметить, что, несмотря на свою высокую энергоэффективность, схемы с тепловым насосом имеют существенный недостаток — необходимость использования дорогостоящих горячих компрессоров.

Другой подход основан на приближении процесса ректификации к гипотетическому термодинамически обратимому процессу за счет применения комплексов с частично связанными тепловыми и материальными потоками, которые реализуются на практике в виде сложных колонн с боковыми секциями [3, 13]. Кроме этого, перспективным способом снижения энергозатрат является использование схем, включающих колонны с боковыми отборами [14, 15], а также комбинация перечисленных выше методов.

Авторами [16] предложено применение сложных колонн с боковыми отборами для повышения энергетической эффективности схемы двухступенчатой ЭР смеси ТГФ–ЭАц–вода с диметилсульфоксидом (ДМСО) в качестве разделяющего агента (РА) (рис. 1). Рассмотрены три схемы с боковыми отборами, а именно: схема с боковым отбором потока из первой экстрактивной колонны (ЭК1) во вторую;

из второй экстрактивной колонны (ЭК2) в колонну регенерации (КР); а также схема, сочетающая в себе оба предыдущих варианта. В дополнение к этому изучена комбинация схем с боковыми отборами и тепловым насосом. Следует отметить, что авторы рассматривали все схемы с боковым отбором потока исключительно в жидкой фазе. Несмотря на приведенную в [16] блок-схему алгоритма оптимизации, остается неясно, по какому принципу осуществлялось преобразование базовой схемы в схемы с боковыми отборами, и на каком основании осуществлялся выбор начальных условий (номер тарелки бокового отбора и его количество) при оптимизации. Кроме этого, авторы [16] при выборе рабочего давления в колоннах, к сожалению, не учли, что ДМСО начинает разлагаться при температурах выше 150°C [17]. Давление верха КР ДМСО было выбрано равным 50 кПа, температура в кипятильнике при этом составляла 169°C. Таким образом, результаты, полученные авторами работы [16], требуют уточнения и корректировки. Другой интересной задачей является исследование энергетической эффективности схем с боковыми отборами потока в паровой фазе и их сравнение с комплексами с частично связанными тепловыми и материальными потоками (ЧСТМП).

Целью данной работы является оценка энергетической эффективности схем, включающих колонны с боковыми секциями и колонны с боковыми отборами потока, как в паровой, так и в жидкой фазах.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Методы исследования

В качестве основного метода исследования применяли математическое моделирование и вычислительный эксперимент. В соответствии с рекомендациями авторов [16], в качестве модели описания парожидкостного равновесия в системе ТГФ–ЭАц–вода–ДМСО выбрано уравнение UNIQUAC (UNIversal QUAsiChemical). Для всех бинарных составляющих, за исключением пары ТГФ–ЭАц, использовали параметры уравнения из базы данных Aspen Properties v. 12.1, интегрированной в программный комплекс, а для системы ТГФ–ЭАц параметры были взяты из дополнительных материалов публикации [16]. Выполненная нами проверка качества описания экспериментальных данных о фазовом равновесии [18–22] моделями UNIQUAC, NRTL (Non-Random Two Liquid) и UNIFAC (UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients) показала, что с наименьшей погрешностью состав паровой фазы и температуру кипения (или давление в случае изотермических данных) бинарных систем описывает

модель UNIQUAC с указанными выше параметрами. Средние относительные ошибки описания состава паровой фазы и температуры кипения (давления в случае изотермических данных) не превышают 3.0 и 0.5%, соответственно.

Исходная (базовая) схема двухступенчатой ЭР смеси ТГФ–ЭАц–вода с ДМСО в качестве РА представлена на рис. 1 (схема А).

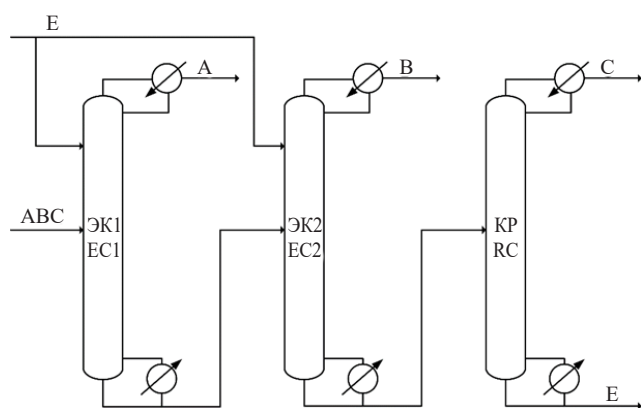


Рис. 1. Схема двухступенчатой ЭР (схема А). ЭК1, ЭК2 — экстрактивные колонны; КР — колонна регенерации РА. Здесь и далее: А — ТГФ, В — ЭАц, С — вода, Е — ДМСО

Fig. 1. Scheme of two-stage extractive distillation (Scheme A). EC1 and EC2 are extractive columns; RC is the entrainer regeneration column. Hereinafter: A — tetrahydrofuran, B — ethyl acetate, C — water, E — dimethyl sulfoxide

Расчеты проводили для 5900 кг/ч исходной смеси следующего состава: ТГФ — 40.33 мас. %, ЭАц — 49.28 мас. %, вода — 10.38 мас. %. Поток питания подавался при температуре 40°C и давлении 50 кПа. Концентрации продуктовых потоков поддерживали постоянными и равными для ТГФ — 98.8 мас. %, ЭАц — 99.5 мас. %, воды — 99.6 мас. %, регенерированного ДМСО — 99.99 мас. % [16].

Давление в колоннах было выбрано таким образом, чтобы температура в кубах колонн не превышала 150°C, т.к. при этой температуре начинается

разложение ДМСО [17]. Таким образом, давление в колоннах ЭК1 и ЭК2 задавалось равным 50 кПа, в КР — 25 кПа. Оптимизируемыми параметрами являлись число теоретических тарелок в колоннах (N_{total}), температура (T_E) и расход (F_E) РА (entrainer), положение тарелок питания (N_F) и РА (N_E) в колоннах. В качестве критерия оптимизации использовали суммарную тепловую нагрузку в кипятильниках колонн ($\sum Q_{reb}$). Ограничением на оптимизацию являлась необходимость поддерживать постоянными концентрации компонентов в продуктовых потоках колонн.

На первом этапе было проведено исследование влияния расхода РА на флегмовое число R в колоннах ЭК1 и ЭК2 при закрепленной температуре подачи РА (T_E), равной 50°C. Исходя из полученной зависимости, в качестве начального приближения принят расход ДМСО в ЭК1, равный 4500 кг/ч, а в ЭК2 — 1150 кг/ч. Затем при закрепленном расходе и температуре РА было определено общее число тарелок (N_{total}) в колоннах. После выбора N_{total} было исследовано влияние T_E на энергозатраты в кубах колонн ЭР при фиксированном общем числе тарелок в них. Выявлено, что это влияние практически отсутствует. Исходя из температур верха колонн ЭК1 и ЭК2, была выбрана $T_E = 50^\circ\text{C}$. На следующем этапе определяли границы варьирования расходов РА в каждой ЭК (т.е. значения оптимального и минимального расходов). Заключительным этапом оптимизации являлся подбор оптимального количества РА для схемы в целом. Процедура оптимизации выглядела следующим образом:

- 1) закрепляли значения N_E и N_F для ЭК1 и определяли оптимальные значения расхода РА для схемы в целом для всех наборов N_E и N_F для ЭК2;
- 2) задавали новые значения N_E и N_F для ЭК1 и повторяли п. 1;
- 3) повторяли пп. 1–2 до достижения минимума $\sum Q_{reb}$.

Оптимальные рабочие параметры схемы А приведены в табл. 1.

Таблица 1. Оптимальные рабочие параметры схемы А

Table 1. Optimal operating parameters of Scheme A

Колонна Column	N_{total}	N_E	N_F	$T_E, ^\circ\text{C}$	$F_E, \text{кг/ч}$ $F_E, \text{kg/h}$	R	$Q_{reb}, \text{кВт}$ Q_{reb}, kW	$\sum Q_{reb}, \text{кВт}$ $\sum Q_{reb}, \text{kW}$
ЭК1 / EC1	46	10	16	50	6614	6.40	2417	3831
ЭК2 / EC2	19	5	14	50	988	0.30	656	
КР / RC	13	—	5	—	—	0.75	758	

Примечание: EC is an extraction column; RC is the entrainer regeneration column.

Синтез схем, включающих колонны с боковыми секциями и отборами

Преобразование графа базовой двухступенчатой схемы ЭР (схема А) в схемы, включающие колонны с боковыми секциями и отборами показано на рис. 2.

Исходная схема (рис. 1) преобразуется в граф (рис. 2а). В этом графе ребра обозначают потоки пара и жидкости внутри колонн и между ними. Вершины — это поперечные сечения, ограничивающие секции колонны. Упрощение графа путем объединения двух вершин, смежных по ориентированному ребру СЕ и ВСЕ, приводит к графам, показанным на рис. 2б и 2с, которые отображают схемы с частично связанными тепловыми и материальными потоками. Осуществление операции упрощения над графами (рис. 2б, 2с) по неориентированным ребрам бокового отбора в паровой фазе SV приводит к графам (рис. 2д, 2е), которые отображают схемы, включающие сложные колонны с боковыми отборами как в паровой фазе (В1П и В2П), так и в жидкой фазе (В1Ж и В2Ж). Боковые отборы расположены ниже экстрактивной секции в соответствующих колоннах. Таким образом, из базовой схемы А синтезированы четыре различных варианта схем, включающие сложные колонны (рис. 3):

- Схема В1, в которой колонны ЭК2 и КР объединены в комплекс с ЧСТМП;
- Схема В2, в которой колонны ЭК1 и ЭК2 объединены в комплекс с ЧСТМП;
- Схемы В1Ж и В1П получены на основе схемы В1, в них из ЭК2 в КР организован боковой отбор потока в паровой (В1П) или в жидкой фазе (В1Ж);
- Схемы В2Ж и В2П получены на основе схемы В2, в них из колонны ЭК1 в колонну ЭК2 организован боковой отбор потока в паровой (В2П) или в жидкой фазе (В2Ж).

На следующем этапе были определены оптимальные рабочие параметры синтезированных вариантов схем. Исходные данные, качество продуктовых потоков задано таким же, как для схемы А. В качестве критерия оптимизации использовали суммарную тепловую нагрузку в кипятильниках колонн.

Оптимизация схем, включающих комплексы с ЧСТМП

При переходе к комплексам с ЧСТМП давление в интегрируемых аппаратах должно быть выровнено. В схеме В1 давление в колонне ЭК1, также, как и в базовой схеме А, составляет 50 кПа, в основной колонне комплекса ЧСТМП и боковой секции давление задали равным 25 кПа. В схеме В2 давление в основной колонне и боковой секции задали равным 50 кПа, а в КР, так же, как и в КР базовой схемы А, — 25 кПа. Оптимизируемыми параметрами являлись количество отбора парового потока в боковую секцию (F_V) и расположение тарелки бокового отбора (side draw) (N_{SD}). Остальные параметры, такие как температура (T_E) и расход РА (F_E), положение тарелок питания (N_F) в колоннах, тарелки ввода РА (N_E) были зафиксированы в соответствии с их оптимальными значениями, определенными для схемы А.

Поскольку изменений в режиме работы колонн ЭК1 (для схемы В1) и КР (для схемы В2) не происходило, повторной оптимизации они не подвергались.

Оптимизацию комплексов с ЧСТМП проводили по следующему алгоритму:

- 1) задавали N_{SD} ;
- 2) задавали F_V ;
- 3) вычисляли значение тепловой нагрузки в кипятильнике основной колонны Q_{reb}^{OK} ;
- 4) возвращались на п. 2, задавали новое значение F_V , контролируя качество дистиллята боковой секции

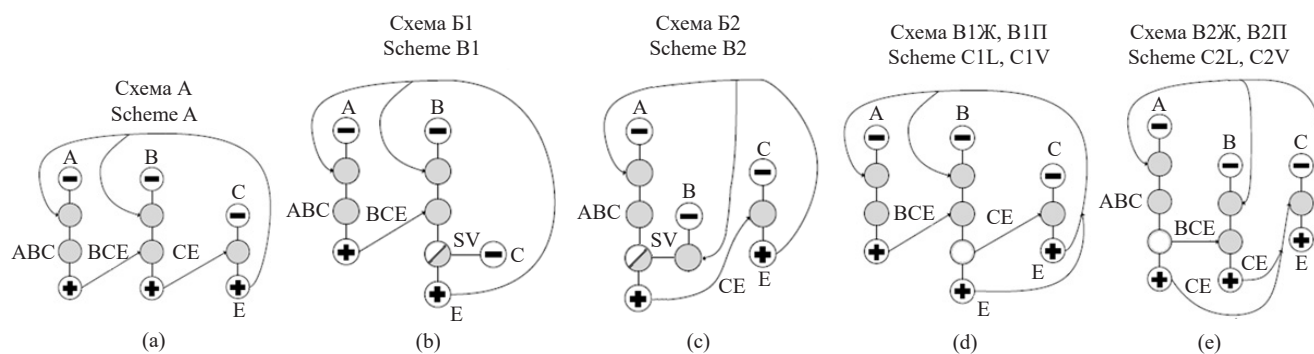


Рис. 2. Трансформация графа базовой схемы: (а) граф схемы А, (б) граф схемы В1, (с) граф схемы В2, (д) граф схем В1Ж и В1П, (е) граф схем В2Ж и В2П («Ж» означает боковой отбор в жидкой, а «П» — в паровой фазе)

Fig. 2. Transformation of the base scheme graph: (a) graph of Scheme A, (b) graph of Scheme B1, (c) graph of Scheme B2, (d) graphs of Schemes C1L and C1V, (e) graphs of Schemes C2L and C2V (letter L means side draw in the liquid phase, and letter V — in the vapor phase)

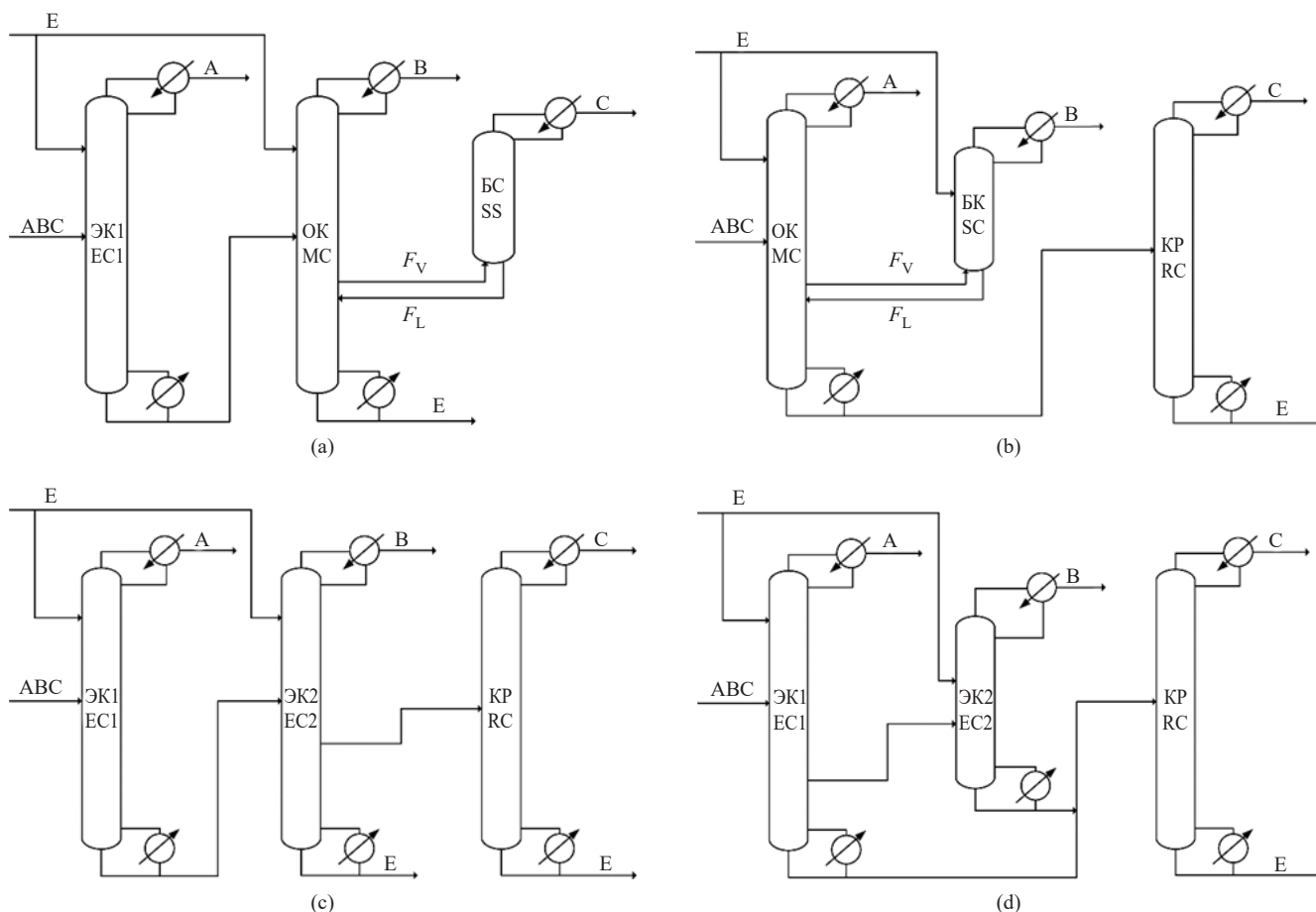


Рис. 3. Схемы, включающие колонны с боковыми секциями и боковыми отборами: (а) схема Б1, (б) схема Б2, (с) схема В1Ж/В1П, (д) схема В2Ж/В2П. ЭК1, ЭК2 — экстрактивные колонны; КР — колонна регенерации РА, ОК — основная колонна комплекса ЧСТМП, БС — боковая секция, БК — боковая колонна

Fig. 3. Schemes involving columns with side sections and side selections: (a) Scheme B1, (b) Scheme B2, (c) Scheme C1L/C1V, (d) Scheme C2L/C2V. EC1 and EC2 are extractive columns; RC is the entrainer regeneration column; MC is the main column of the complex with partially thermally coupled distillation columns; SS is a side section; SC is a side column

(или боковой колонны) за счет изменения расхода потока дистиллята F_D^{BC} (F_D^{BK}), до тех пор, пока Q_{reb}^{OK} не достигнет минимума;

- 5) возвращались на п. 1, задавали новое значение N_{SD} . Выполняли пп. 1–4 до тех пор, пока Q_{reb}^{OK} не достигнет минимума.

Результаты оптимизации схем Б1 и Б2 приведены в табл. 2.

Оптимизация схем, включающих колонны с боковым отбором

Группа схем В1. Поскольку схемы В1Ж и В1П получены путем трансформации графа схемы Б1 и различаются только агрегатным состоянием потока бокового отбора, процедура их оптимизация идентична. На первом этапе был произведен подбор числа тарелок в КР, т.к. состав потока питания этой колонны в схемах В1Ж и В1П отличается от состава в базовой

схеме А. Выбор проводили на основе анализа зависимости Q_{reb}^{KP} от числа тарелок.

Далее оптимизируемыми переменными являлись количество потока бокового отбора жидкости F_L (схема В1Ж) или отбора пара F_V (схема В1П) из ЭК2 в КР, расположение тарелки бокового отбора (N_{SD}) и тарелка подачи питания в КР (N_F).

Остальные параметры, такие как число тарелок в ЭК1 и ЭК2, температура и расход РА, положение тарелок подачи питания и экстрактивного агента в ЭК1 и ЭК2 были заданы такими же как в схеме Б1. Критерием оптимизации (целевой функцией) являлся минимум суммарной нагрузки на кипятильники колонн ЭК2 ($Q_{reb}^{ЭК2}$) и КР (Q_{reb}^{KP}). Процедура оптимизации выглядела следующим образом:

- 1) задавали N_{SD} ;
- 2) задавали количество потока бокового отбора F_L (или F_V);

Таблица 2. Оптимальные рабочие параметры схем Б1 и Б2

Table 2. Optimal operating parameters of Schemes B1 and B2

Колонна Column	N_{total}	N_E	N_F	N_{SD}	F_E , кг/ч F_E , kg/h	F_V , кг/ч F_V , kg/h	R	Q_{reb} , кВт Q_{reb} , kW	$\sum Q_{reb}$, кВт $\sum Q_{reb}$, kW
Схема Б1/ Scheme B1									
ЭК1 / EC1	46	10	16	—	6614	—	6.40	2417	3604
Основная колонна Main column	27	5	14	19	988	972	0.25	1187	
Боковая секция Side section	5	—	—	—	—	—	0.25	—	
Схема Б2 / Scheme B2									
Основная колонна Main column	51	10	16	48	6614	3423	6.16	3021	3779
Боковая колонна Side column	14	5	—	—	988	—	0.36	—	
КР / RC	13	—	5	—	—	—	0.75	758	

Таблица 3. Оптимальные рабочие параметры схем В1Ж и В1П

Table 3. Optimal operating parameters of Schemes C1L and C1V

Колонна Column	N_{total}	N_E	N_F	N_{SD}	F_E , кг/ч F_E , kg/h	$F_L (F_V)$, кг/ч $F_L (F_V)$, kg/h	R	Q_{reb} , кВт Q_{reb} , kW	$\sum Q_{reb}$, кВт $\sum Q_{reb}$, kW
Схема В1Ж / Scheme C1L									
ЭК1 / EC1	46	10	16	–	6614	–	6.40	2417	3663
ЭК2 / EC2	27	5	14	19	988	4650	0.25	564	
КР / RC	11	–	4	–	–	–	0.40	682	
Схема В1П / Scheme C1V									
ЭК1 / EC1	46	10	16	–	6614	–	6.40	2417	3604
ЭК2 / EC2	27	5	14	19	988	899	0.25	1139	
КР / RC	13	–	6	–	–	–	0.26	48	

- определяли оптимальную тарелку подачи питания в КР N_F^{KP} ;
 - повторяли пп. 2–3 до достижения минимума $\sum Q_{reb} = Q_{reb}^{ЭК2} + Q_{reb}^{KP}$;
 - возвращались на п. 1;
 - повторяли пп. 1–5 до достижения минимума $\sum Q_{reb}$.
- Результаты оптимизации схем В1Ж и В1П приведены в табл. 3.

Группа схем В2. Поскольку схемы В2Ж и В2П получены путем трансформации графа схемы В2 и различаются только агрегатным состоянием потока бокового отбора, процедура их оптимизация

идентична. На первом этапе был произведен подбор числа тарелок в ЭК2, т.к. состав ее питания отличается от состава в схеме А. Подбор числа тарелок проводили при фиксированных расходах РА в ЭК1 и ЭК2, положении тарелки бокового отбора и его количестве. Далее оптимизируемыми переменными являлись количество потока бокового отбора жидкости F_L (схема В2Ж) или отбора пара F_V (схема В2П) из ЭК1 в ЭК2, расположение тарелки бокового отбора (N_{SD}). Как показали расчеты, состав потока питания КР в схемах В2Ж и В2П по сравнению со схемой А практически не изменился, поэтому оптимизацию параметров этой колонны не проводили.

Таблица 4. Оптимальные рабочие параметры схем В2Ж и В2П**Table 4.** Optimal operating parameters of Schemes C2L and C2V

Колонна Column	N_{total}	N_E	N_F	N_{SD}	F_E , кг/ч F_E , kg/h	$F_L (F_V)$, кг/ч $F_L (F_V)$, kg/h	R	Q_{reb} , кВт Q_{reb} , kW	$\sum Q_{\text{reb}}$, кВт $\sum Q_{\text{reb}}$, kW
Схема В2Ж / Scheme C2L									
ЭК1 / EC1	51	10	16	48	6614	4250	6.20	2549	3800
ЭК2 / EC2	15	4	12	–	988	–	0.36	491	
КР / RC	13	–	5	–	–	–	0.77	760	
Схема В2П / Scheme C2V									
ЭК1 / EC1	51	10	16	47	6614	3008	7.62	3357	4192
ЭК2 / EC2	16	4	10	–	988	–	0.29	73	
КР / RC	13	–	5	–	–	–	0.78	762	

Таблица 5. Сопоставление суммарных энергозатрат рассмотренных схем**Table 5.** Comparison of total energy consumption of the considered schemes

Параметр Parameter	Схема А Scheme A	Схема Б1 Scheme B1	Схема Б2 Scheme B2	Схема В1Ж Scheme C1L	Схема В1П Scheme C1V	Схема В2Ж Scheme C2L	Схема В2П Scheme C2V
$\sum Q_{\text{reb}}$, кВт $\sum Q_{\text{reb}}$, kW	3831	3604	3779	3663	3604	3800	4192
ΔQ_{reb} , %	–	5.9	1.36	4.4	5.9	0.8	–9.4

Дальнейшая процедура оптимизации выглядела следующим образом:

- 1) задавали N_{SD} в ЭК1;
- 2) задавали количество бокового отбора F_L (или F_V);
- 3) варьировали N_{SD} и N_F в ЭК2 до достижения минимума $Q_{\text{reb}}^{\text{ЭК2}}$;
- 4) уточняли положение N_F в КР;
- 5) вычисляли $\sum Q_{\text{reb}}$ для всей схемы;
- 6) возвращались на п. 2;
- 7) повторяли пп. 2–6 до достижения минимума $\sum Q_{\text{reb}}$;
- 8) возвращались на п. 1;
- 9) повторяли пп. 1–8 до достижения минимума $\sum Q_{\text{reb}}$.

Результаты оптимизации схем В2Ж и В2П приведены в табл. 4.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В ходе проведенных исследований были рассмотрены шесть различных вариантов схем ЭР смеси ТГФ–ЭАц–вода, включающих колонны с боковыми секциями и отборами. Сопоставление предложенных вариантов схем со схемой-прообразом (схема А)

по критерию суммарных энергозатрат представлено в табл. 5. Снижение энергозатрат ΔQ_{reb} рассчитывали по формуле:

$$\Delta Q_{\text{reb}} = (\sum Q_{\text{reb}}^A - \sum Q_{\text{reb}}^i) / \sum Q_{\text{reb}}^A \times 100\%, \quad (1)$$

где $\sum Q_{\text{reb}}^A$ — суммарные энергозатраты в кипятильниках колонн схемы А, $\sum Q_{\text{reb}}^i$ — суммарные энергозатраты в кипятильниках колонн схемы, включающей комплекс с ЧСТМП или колонну с боковым отбором.

Видно, что среди схем, включающих комплексы с ЧСТМП, максимальное снижение энергозатрат на 5.9% относительно схемы-прообраза А обеспечивает схема Б1, в которой комплекс с ЧСТМП получен при термическом связывании колонн ЭК2 и КР схемы А. Термическое связывание колонн ЭК1 и ЭК2 в схеме Б2 дает существенно меньшую экономию энергозатрат (1.36%). Различная энергоэффективность схем Б1 и Б2 объясняется различной величиной флегмовых чисел в колоннах КР и ЭК2 схемы А, которые являются прообразом боковой секции (боковой колонны) в схемах Б1 и Б2 соответственно: $R^{\text{КР}} = 0.75$, а $R^{\text{ЭК2}} = 0.3$.

Таким образом, полученные результаты согласуются с критерием оценки энергоэффективности применения комплексов с ЧСТМП в ЭР¹. Также следует отметить, что флегмовое число в боковой секции схемы Б1 в три раза меньше, чем флегмовое число в КР схемы А. Это можно объяснить тем, что концентрация воды в потоке пара, поступающего в боковую секцию, в 9 раз выше, чем в потоке питания КР схемы А. Флегмовое число в боковой колонне схемы Б2 имеет несколько большее значение, по сравнению с флегмовым числом в ЭК2 схемы А. Это объясняется тем, что в боковой отбор попадает примерно в три раза больше ТГФ, чем в кубовый поток ЭК1, и для получения ЭАц заданного качества в дистилляте боковой колонны требуется несколько повысить флегмовое число.

Схема В1П характеризуется такой же энергоэффективностью, что и схема Б1.

В схеме В1П снижение суммарных энергозатрат происходит, главным образом, за счет существенного снижения нагрузки на кипятильник КР (на 94%, по сравнению с КР схемы А). Это обусловлено несколькими причинами. Во-первых, количество потока питания КР в схеме В1П меньше, чем в схеме А, поскольку в схеме В1П большая часть ДМСО выделяется в кубе колонны с боковым отбором. Во-вторых, концентрация воды в потоке питания КР в схеме В1П составляет примерно 70 мас. %, а в схеме А — 8 мас. %. В-третьих, питание в КР схемы В1П подается в паровой фазе, а в КР схемы А — в жидкой фазе.

Энергоэффективность схемы В1Ж меньше, чем у схемы В1П. Это связано с тем, что количество жидкостного бокового отбора в 5.2 раза больше, чем парового, при этом концентрация ДМСО в жидкофазном боковом потоке составляет уже 86 мас. % (вместо 30 мас. % для схемы В1П). Таким образом, поток питания КР в схеме В1Ж существенно больше, чем в схеме В1П. Кроме этого, питание в КР схемы В1Ж подается в жидкой фазе, поэтому отсутствует дополнительный источник пара в этой колонне.

В схеме В2Ж суммарное снижение энергозатрат незначительно (0.81%). Это можно объяснить тем, что в кипятильнике ЭК2 происходит небольшое снижение энергозатрат за счет того, что поступающий в нее поток отбора из ЭК1 вносит определенное количество теплоты и одновременно с этим приводит к повышению концентрации ДМСО в колонне. Однако в кипятильнике ЭК1 энергозатраты

возрастают примерно на столько же из-за того, что поток бокового отбора отводит с собой определенное количество теплоты и снижает концентрацию ДМСО. Таким образом получается перераспределение нагрузок на кипятильники колонн ЭК1 и ЭК2, а суммарный положительный энергетический эффект при этом фактически отсутствует.

В схеме В2П происходит суммарное увеличение энергозатрат на 9.4% по сравнению с базовой схемой А. Существенный рост энергозатрат объясняется тем, что при флегмовом числе $R = 6.40$ (как в ЭК1 схем А и В1П) в потоке бокового отбора в паровой фазе содержится такое количество ТГФ, которое не позволяет выделять ЭАц заданного качества в ЭК2. Таким образом, для поддержания требуемой концентрации ЭАц в ЭК2 необходимо повышенное флегмовое число (до 7.62) в ЭК1, что и приводит к существенному росту нагрузки на ее кипятильник. Кроме этого, паровой поток бокового отбора уносит с собой существенное количество теплоты, которое требует восполнения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, можно сделать вывод, что в схемах двухступенчатой ЭР смеси ТГФ–ЭАц–вода организация бокового отбора из одной ЭК в другую не позволяет достигнуть снижения суммарных энергозатрат. Напротив, организация бокового отбора из ЭК в КР позволяет снизить суммарные энергозатраты в кипятильниках колонн на 4.4% при отборе потока в жидкой фазе и на 5.9% при отборе в паровой фазе. Следует отметить, что схема Б1, включающая комплекс с ЧСТМП, полученный при термическом связывании ЭК и КР, и схема В1П, в которой осуществляется отбор в паровой фазе из ЭК в КР, характеризуются одинаковой энергоэффективностью (5.9%). Окончательный выбор варианта для практической реализации можно будет сделать после моделирования динамического поведения данных схем.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Государственного задания РФ № FSFZ-2023-0003.

Acknowledgments

This study was financially supported by the State Assignment of the Russian Federation, grant No. FSFZ-2023-0003.

¹ Анохина Е.А. Экстрактивная ректификация в комплексах с частично связанными тепловыми и материальными потоками: дис. ... д-ра техн. наук. М. 2020. 549 с. [Anokhina E.A. Extractive distillation in complexes with partially coupled heat and material flows. Dr. Sci. Thesis (Eng.). Moscow; 2020. 549 p. (in Russ.).]

Вклад авторов

Д.Г. Рудаков — планирование и проведение исследований, анализ материалов исследований, написание текста статьи.

С.М. Харламов — проведение исследований, анализ материалов исследований.

П.С. Клаузнер — анализ материалов исследований, написание текста статьи.

Е.А. Анохина — руководство и научное консультирование, анализ материалов исследований.

А.В. Тимошенко — формулировка научной концепции работы, общее руководство.

Authors' contributions

D.G. Rudakov — planning and conducting research, analyzing research materials, writing the manuscript.

S.M. Kharlamov — conducting research, analyzing research materials.

P.S. Klauzner — analyzing research materials, writing the manuscript.

E.A. Anokhina — management and scientific consulting, analyzing research materials.

A.V. Timoshenko — formulation of the scientific concept, general management.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wittmann G., Karg E., Mühl A., Bodamer O.A., Túri S. Comparison of tetrahydrofuran and ethyl acetate as extraction solvents for urinary organic acid analysis. *J. Inherit. Metab. Dis.* 2008;31(1):73–80. <https://doi.org/10.1007/s10545-007-0767-8>
2. Yang A., Su Y., Shi T., *et al.* Energy-efficient recovery of tetrahydrofuran and ethyl acetate by triple-column extractive distillation: entrainer design and process optimization. *Front. Chem. Sci. Eng.* 2022;16(5):303–315. <https://doi.org/10.1007/s11705-021-2044-z>
3. Timoshenko A.V., Anokhina E.A., Morgunov A.V., Rudakov D.G. Application of the partially thermally coupled distillation flowsheets for the extractive distillation of ternary azeotropic mixtures. *Chem. Eng. Res. Des.* 2015;104(3):139–155. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.07.007>
4. Gerbaud V., Rodriguez-Donis I., Hegely L., Lang P., Denes F., You X.-Q. Review of extractive distillation. Process design, operation, optimization and control. *Chem. Eng. Res. Des.* 2019;141:229–271. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.09.020>
5. Valdez J.A., Patino-Herrera R., Martinez A.A., Perez E. Separation of the cyclohexane-benzene mixture by the extractive distillation process using ethylene glycol as a solvent. *Chem. Eng. Process.* 2024;196:109686. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2024.109686>
6. Rudakov D.G., Klausner P.S., Ramochnikov D.A., Anokhina E.A., Timoshenko A.V. Efficiency of heat pumps in extractive rectification of the allyl alcohol–allyl acetate mixture with different compositions of the feed: Part 1. Application of heat pumps in schemes with two-selection columns. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2023;57(4):770–778. <https://doi.org/10.1134/S0040579523040231>
7. Ma J., Wang X., Zhou Y., Du Y., Wang B. Energy-saving process development for the purification of propylene glycol based on MVR heat pump distillation combined with thermally coupled technology. *Sep. Purif. Technol.* 2024;329:125064. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125064>
8. Wu T., Wang C., Liu J., Zhuang Y., Du J. Design and 4E analysis of heat pump-assisted extractive distillation processes with preconcentration for recovering ethyl-acetate and ethanol from wastewater. *Chem. Eng. Res. Des.* 2024;201:510–522. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2023.12.011>
9. Клаузнер П.С., Рудаков Д.Г., Анохина Е.А., Тимошенко А.В. Оценка энергетической эффективности схем неадиабатической ректификации смеси ацетон–толуол–*n*-бутанол с использованием экстрактивного агента в первой колонне. *Тонкие химические технологии.* 2023;18(1):7–20. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-1-7-20>

REFERENCES

1. Wittmann G., Karg E., Mühl A., Bodamer O.A., Túri S. Comparison of tetrahydrofuran and ethyl acetate as extraction solvents for urinary organic acid analysis. *J. Inherit. Metab. Dis.* 2008;31(1):73–80. <https://doi.org/10.1007/s10545-007-0767-8>
2. Yang A., Su Y., Shi T., *et al.* Energy-efficient recovery of tetrahydrofuran and ethyl acetate by triple-column extractive distillation: entrainer design and process optimization. *Front. Chem. Sci. Eng.* 2022;16(5):303–315. <https://doi.org/10.1007/s11705-021-2044-z>
3. Timoshenko A.V., Anokhina E.A., Morgunov A.V., Rudakov D.G. Application of the partially thermally coupled distillation flowsheets for the extractive distillation of ternary azeotropic mixtures. *Chem. Eng. Res. Des.* 2015;104(3):139–155. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.07.007>
4. Gerbaud V., Rodriguez-Donis I., Hegely L., Lang P., Denes F., You X.-Q. Review of extractive distillation. Process design, operation, optimization and control. *Chem. Eng. Res. Des.* 2019;141:229–271. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.09.020>
5. Valdez J.A., Patino-Herrera R., Martinez A.A., Perez E. Separation of the cyclohexane-benzene mixture by the extractive distillation process using ethylene glycol as a solvent. *Chem. Eng. Process.* 2024;196:109686. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2024.109686>
6. Rudakov D.G., Klausner P.S., Ramochnikov D.A., Anokhina E.A., Timoshenko A.V. Efficiency of heat pumps in extractive rectification of the allyl alcohol–allyl acetate mixture with different compositions of the feed: Part 1. Application of heat pumps in schemes with two-selection columns. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2023;57(4):770–778. <https://doi.org/10.1134/S0040579523040231>
7. Ma J., Wang X., Zhou Y., Du Y., Wang B. Energy-saving process development for the purification of propylene glycol based on MVR heat pump distillation combined with thermally coupled technology. *Sep. Purif. Technol.* 2024;329:125064. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125064>
8. Wu T., Wang C., Liu J., Zhuang Y., Du J. Design and 4E analysis of heat pump-assisted extractive distillation processes with preconcentration for recovering ethyl-acetate and ethanol from wastewater. *Chem. Eng. Res. Des.* 2024;201:510–522. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2023.12.011>
9. Klauzner P.S., Rudakov D.G., Anokhina E.A., Timoshenko A.V. Energy efficiency of diabatic distillation schemes for an acetone–toluene–*n*-butanol mixture with an entrainer in the first column. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2023;18(1):7–20. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-1-7-20>

10. Voinov N.A., Zemtsov D.A., Deryagina N.V., Bogatkova A.V., Zhukova O.P. A study of diabatic distillation in a column with a low pressure drop. *Chem. Eng. Res. Des.* 2022;185:1–13. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.06.033>
11. Fang J., Li Z., Huang G., Li H., Li C. Externally heat-integrated multiple diabatic distillation columns (EHIm_xDC): Basic concept and general characteristics. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020;59(4):1668–1681. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b05841>
12. Gutiérrez-Guerra R., Segovia-Hernández J.G. Novel approach to design and optimize heat-integrated distillation columns using Aspen Plus and an optimization algorithm. *Chem. Eng. Res. Des.* 2023;196:13–27. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2023.06.015>
13. Pan C., Qiu X., Guo J., Liu Y., Feng B., Li G., Gai H., Song H., Xiao M., Huang T., Zhu Q. Efficient purification of *n*-butanol by thermally coupled extractive distillation with mixed entrainer. *Sep. Purif. Technol.* 2024;336:126365. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.126365>
14. Анохина Е.А., Якутин Р.И., Тимошенко А.В. Очистка бензола от тиофена экстрактивной ректификацией с применением колонн с боковым отбором в паровой фазе. *Теоретические основы химической технологии.* 2021;55(5):578–586. <https://doi.org/10.31857/S0040357121040011>
15. Sun S., Fu L., Yang A., Shen W. An intensified energy-saving architecture for side-stream extractive distillation of four-azeotrope mixtures considering economic, environmental and safety criteria simultaneously. *Sep. Purif. Technol.* 2023;310:123132. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123132>
16. Yang A., Kong Z.Y., Sunarso J., Su Y., Wang G., Zhu S. Insights on sustainable separation of ternary azeotropic mixture tetrahydrofuran/ethyl acetate/water using hybrid vapor recompression assisted side-stream extractive distillation. *Sep. Purif. Technol.* 2022;290:120884. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120884>
17. Head D.L., McCart C.G. The thermal decomposition of DMSO. *Tetrahedron Lett.* 1973;14(16):1405–1408. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)95955-6](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)95955-6)
18. Yang J., Pan X., Yu M., Cui P., Ma Y., Wang Y., Gao J. Vapor-liquid equilibrium for binary and ternary systems of tetrahydrofuran, ethyl acetate and *N*-methyl pyrrolidone at pressure 101.3 kPa. *J. Mol. Liq.* 2018;268:19–25. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.07.038>
19. Xie Q., Wan H., Guan G.F. Isobaric vapor-liquid equilibrium for tetrahydrofuran-water-*n*-hexane system. *Chem. Eng.* 2010;38(4):61–72.
20. Rajedran M., Renganarayanan S., Srinivasan D. Salt effect in phase equilibria and heat of mixing: effect of dissolved inorganic salts on the liquid-liquid equilibria of ethyl acetate-2-propanol-water system and the vapor-liquid equilibria and heat of mixing of its constituent binaries. *Fluid Ph. Equilib.* 1991;70(1): 65–106. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(91\)85005-F](https://doi.org/10.1016/0378-3812(91)85005-F)
21. Sassa Y., Konishi R., Katayama T. Isothermal vapor-liquid equilibrium data of DMSO [dimethyl sulfoxide] solutions by total pressure method. DMSO-acetone, DMSO-tetrahydrofuran, and DMSO-ethyl acetate systems. *J. Chem. Eng. Data.* 1974;19(1):44–48. <https://doi.org/10.1021/je60060a004>
22. Zhang Z., Lv M., Huang D., Jia P., Sun D., Li W. Isobaric Vapor Liquid Equilibrium for the Extractive Distillation of Acetonitrile + Water Mixtures Using Dimethyl Sulfoxide at 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 2013;58(12):3364–3369. <https://doi.org/10.1021/je400531a>
10. Voinov N.A., Zemtsov D.A., Deryagina N.V., Bogatkova A.V., Zhukova O.P. A study of diabatic distillation in a column with a low pressure drop. *Chem. Eng. Res. Des.* 2022;185:1–13. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.06.033>
11. Fang J., Li Z., Huang G., Li H., Li C. Externally heat-integrated multiple diabatic distillation columns (EHIm_xDC): Basic concept and general characteristics. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020;59(4):1668–1681. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b05841>
12. Gutiérrez-Guerra R., Segovia-Hernández J.G. Novel approach to design and optimize heat-integrated distillation columns using Aspen Plus and an optimization algorithm. *Chem. Eng. Res. Des.* 2023;196:13–27. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2023.06.015>
13. Pan C., Qiu X., Guo J., Liu Y., Feng B., Li G., Gai H., Song H., Xiao M., Huang T., Zhu Q. Efficient purification of *n*-butanol by thermally coupled extractive distillation with mixed entrainer. *Sep. Purif. Technol.* 2024;336:126365. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.126365>
14. Anokhina E.A., Yakutin R.I., Timoshenko A.V. Purifying benzene from thiophene by extractive distillation using columns with side withdrawal in the vapor phase. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2021;55(5):880–887. <https://doi.org/10.1134/S0040579521040205> [Original Russian Text: Anokhina E.A., Yakutin R.I., Timoshenko A.V. Purifying benzene from thiophene by extractive distillation using columns with side withdrawal in the vapor phase. *Teoreticheskie osnovy khimicheskoi tekhnologii.* 2021;55(5):578–586 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0040357121040011>]
15. Sun S., Fu L., Yang A., Shen W. An intensified energy-saving architecture for side-stream extractive distillation of four-azeotrope mixtures considering economic, environmental and safety criteria simultaneously. *Sep. Purif. Technol.* 2023;310:123132. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123132>
16. Yang A., Kong Z.Y., Sunarso J., Su Y., Wang G., Zhu S. Insights on sustainable separation of ternary azeotropic mixture tetrahydrofuran/ethyl acetate/water using hybrid vapor recompression assisted side-stream extractive distillation. *Sep. Purif. Technol.* 2022;290:120884. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120884>
17. Head D.L., McCart C.G. The thermal decomposition of DMSO. *Tetrahedron Lett.* 1973;14(16):1405–1408. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)95955-6](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)95955-6)
18. Yang J., Pan X., Yu M., Cui P., Ma Y., Wang Y., Gao J. Vapor-liquid equilibrium for binary and ternary systems of tetrahydrofuran, ethyl acetate and *N*-methyl pyrrolidone at pressure 101.3 kPa. *J. Mol. Liq.* 2018;268:19–25. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.07.038>
19. Xie Q., Wan H., Guan G.F. Isobaric vapor-liquid equilibrium for tetrahydrofuran-water-*n*-hexane system. *Chem. Eng.* 2010;38(4):61–72.
20. Rajedran M., Renganarayanan S., Srinivasan D. Salt effect in phase equilibria and heat of mixing: effect of dissolved inorganic salts on the liquid-liquid equilibria of ethyl acetate-2-propanol-water system and the vapor-liquid equilibria and heat of mixing of its constituent binaries. *Fluid Ph. Equilib.* 1991;70(1): 65–106. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(91\)85005-F](https://doi.org/10.1016/0378-3812(91)85005-F)
21. Sassa Y., Konishi R., Katayama T. Isothermal vapor-liquid equilibrium data of DMSO [dimethyl sulfoxide] solutions by total pressure method. DMSO-acetone, DMSO-tetrahydrofuran, and DMSO-ethyl acetate systems. *J. Chem. Eng. Data.* 1974;19(1):44–48. <https://doi.org/10.1021/je60060a004>
22. Zhang Z., Lv M., Huang D., Jia P., Sun D., Li W. Isobaric Vapor Liquid Equilibrium for the Extractive Distillation of Acetonitrile + Water Mixtures Using Dimethyl Sulfoxide at 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 2013;58(12):3364–3369. <https://doi.org/10.1021/je400531a>

Об авторах

Рудаков Данила Григорьевич, к.т.н., доцент кафедры химии и технологии основного органического синтеза, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: rudakov@mirea.ru. Scopus Author ID 37018548000, ResearcherID M-5241-2014, SPIN-код РИНЦ 2366-9449, <https://orcid.org/0000-0002-9892-7909>

Харламов Сергей Максимович, студент, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: sergeykharamov.79@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0003-4470-6323>

Клаузнер Павел Сергеевич, к.т.н., ассистент, кафедра химии и технологии основного органического синтеза, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: klauzner@mirea.ru. ResearcherID AAJ-7842-2021, SPIN-код РИНЦ 6922-6509, <https://orcid.org/0000-0001-5844-549X>

Анохина Елена Анатольевна, д.т.н., профессор кафедры химии и технологии основного органического синтеза, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: anokhina.ea@mail.ru. Scopus Author ID 6701718055, ResearcherID E-5022-2016, SPIN-код РИНЦ 8161-7762

Тимошенко Андрей Всеволодович, д.т.н., профессор кафедры химии и технологии основного органического синтеза, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: timoshenko@mirea.ru. Scopus Author ID 56576076700, ResearcherID Y-8709-2018, SPIN-код РИНЦ 5687-7930, <https://orcid.org/0000-0002-6511-7440>

About the Authors

Danila G. Rudakov, Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia). E-mail: rudakov@mirea.ru. Scopus Author ID 37018548000, ResearcherID M-5241-2014, RSCI SPIN-code 2366-9449, <https://orcid.org/0000-0002-9892-7909>

Sergey M. Kharlamov, Student, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia). E-mail: sergeykharamov.79@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0003-4470-6323>

Pavel S. Klauzner, Cand. Sci. (Eng.), Assistant, Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia). E-mail: klauzner@mirea.ru. ResearcherID AAJ-7842-2021, RSCI SPIN-code 6922-6509, <https://orcid.org/0000-0001-5844-549X>

Elena A. Anokhina, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia). E-mail: anokhina.ea@mail.ru. Scopus Author ID 6701718055, ResearcherID E-5022-2016, RSCI SPIN-code 8161-7762

Andrey V. Timoshenko, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia). E-mail: timoshenko@mirea.ru. Scopus Author ID 56576076700, ResearcherID Y-8709-2018, RSCI SPIN-code 5687-7930, <https://orcid.org/0000-0002-6511-7440>

УДК 57.088.2

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-2-107-118>

EDN QVQVOC



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Получение и анализ физико-химических и антигенных свойств рекомбинантного белка гемагглютини́на вируса свиного гриппа А/Н1N1

Е.Д. Авдонина^{1,✉}, К.А. Первойкина¹, Л.В. Верховская¹, Д.Н. Щербинин¹, Н.Ю. Вискова¹,
И.С. Кружкова^{1,2}, М.А. Ильина², Л.В. Кудрявцева², Л.В. Колобухина^{1,2}, М.М. Шмаров¹,
Н.А. Антипят², А.Л. Гинцбург¹, И.Н. Тюрин²

¹ Национальный исследовательский центр эпидемиологии и микробиологии имени почетного академика Н.Ф. Гамалеи
Министерства Здравоохранения Российской Федерации, Москва, 123098 Россия

² Инфекционная клиническая больница № 1, Департамент здравоохранения города Москвы, Москва, 123098 Россия

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

Аннотация

Цели. Анализ физико-химических и антигенных свойств рекомбинантного белка гемагглютини́на вируса свиного гриппа штамма А/Н1N1 — swH1-His — полученного путем трансдукции суспензионной линии HEK293 рекомбинантным аденовирусом человека 5-го серотипа.

Методы. Сборку целевого гена гемагглютини́на *de novo* проводили методом полимеразной цепной реакции. Рекомбинантный аденовирус recAd5-swH1-His получали с помощью набора AdEasy™ Adenoviral Vector System, накопление препаративных количеств рекомбинантного белка проводили методом трансдукции recAd5-swH1-His суспензионной культуры клеток HEK293 в биореакторе волнового типа. Методом металл-хелатной аффинной очистки на сорбенте выделили рекомбинантный гемагглютинин из культуральной среды. Методами электрофореза и вестерн-блота определили его молекулярную массу, показали ее соответствие ожидаемой, а также наличие гистидиновых остатков. Методом непрямого иммуноферментного анализа со специфическими сыворотками установили антигенную специфичность swH1-His.

Результаты. В ходе работы получили рекомбинантный гемагглютинин swH1-His в количестве 1.2 мг из 50 мл культуральной жидкости, доказали соответствие его массы заявленной молекулярной массе (≈ 70 кДа) и наличие сшивки с гистидиновыми остатками, а также показали антигенную специфичность swH1-His в реакции с сыворотками.

Выводы. Определены физико-химическая и антигенная характеристики рекомбинантного белка гемагглютини́на свиного гриппа А/Н1N1 (swH1-His), полученного трансдукцией клеток HEK293 рекомбинантным аденовирусом человека 5-го серотипа. В дальнейшем полученный рекомбинантный гемагглютинин может быть использован как антиген для диагностики гриппа животных и человека.

Ключевые слова

рекомбинантный белок, рекомбинантный вирус человека 5-го серотипа, выделение рекомбинантного белка, антигенная специфичность, иммуноферментный анализ

Поступила: 15.08.2024
Доработана: 18.12.2024
Принята в печать: 18.02.2025

Для цитирования

Авдонина Е.Д., Первойкина К.А., Верховская Л.В., Щербинин Д.Н., Вискова Н.Ю., Кружкова И.С., Ильина М.А., Кудрявцева Л.В., Колобухина Л.В., Шмаров М.М., Антипят Н.А., Гинцбург А.Л., Тюрин И.Н. Получение и анализ физико-химических и антигенных свойств рекомбинантного белка геммагглютинаина вируса свиного гриппа А/Н1Н1. *Тонкие химические технологии*. 2025;20(2): 107–118. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-2-107-118>

RESEARCH ARTICLE

Production of the recombinant hemagglutinin protein of the swine influenza virus A/H1N1 and analysis of its physicochemical and antigenic properties

Elena D. Avdonina¹, Kristina A. Pervoykina¹, Ludmila V. Verkhovskaya¹, Dmitriy N. Shcherbinin¹, Natalia Yu. Viskova¹, Irina S. Kruzhkova^{1,2}, Maria A. Ilina², Larisa V. Kudriavtseva², Lyudmila V. Kolobukhina^{1,2}, Maksim M. Shmarov¹, Natalya A. Antipyat², Alexander L. Gintsburg¹, Igor N. Tyurin²

¹ The Gamaleya National Center of Epidemiology and Microbiology, Ministry of Health of the Russian Federation, Moscow, 123098 Russia

² Infectious Disease Clinical Hospital No. 1, Moscow City Health Department, Moscow, 125367 Russia

 Corresponding author, e-mail: avdonina.yelena@mail.ru

Abstract

Objectives. To analyze the physicochemical and antigenic properties of recombinant hemagglutinin protein of swine influenza virus strain A/H1N1 (swH1-His) obtained by transduction of suspension line HEK293 with recombinant human adenovirus serotype 5.

Methods. The *de novo* assembly of the target hemagglutinin gene was performed via the polymerase chain reaction. Recombinant adenovirus recAd5-swH1-His was obtained using the AdEasy™ Adenoviral Vector System kit. Accumulation of preparative amounts of recombinant protein was performed by transduction of recAd5-swH1-His suspension culture of HEK293 cells in a wave-type bioreactor. Recombinant hemagglutinin was isolated from the culture medium by metal-chelate affinity purification on a sorbent. The actual molecular mass and its correspondence to the expected value, as well as the presence of histidine residues were shown by electrophoresis and Western blot. The antigenic specificity of swH1-His was determined by indirect enzyme-linked immunosorbent assay with specific sera.

Results. Recombinant hemagglutinin swH1-His was obtained in the amount of 1.2 mg from 50 mL of culture fluid. The compliance of its mass with the declared molecular mass (≈ 70 kDa) was confirmed along with the presence of cross-linking with histidine residues. The antigenic specificity of swH1-His in reaction with sera was demonstrated.

Conclusions. The physicochemical and antigenic characteristics of recombinant protein hemagglutinin of swine influenza A/H1N1 (swH1-His) obtained by transduction of HEK293 cells with recombinant human adenovirus of serotype 5 were determined. The obtained recombinant hemagglutinin can be used as an antigen for animal and human influenza diagnostic purposes.

Keywords

recombinant protein, recombinant human serotype 5 virus, purification of recombinant protein, antigenic specificity, enzyme-linked immunosorbent assay

Submitted: 15.08.2024

Revised: 18.12.2024

Accepted: 18.02.2025

For citation

Avdonina E.D., Pervoykina K.A., Verkhovskaya L.V., Shcherbinin D.N., Viskova N.Yu., Kruzhkova I.S., Ilina M.A., Kudriavtseva L.V., Kolobukhina L.V., Shmarov M.M., Antipyat N.A., Gintsburg A.L., Tyurin I.N. Production of the recombinant hemagglutinin protein of the swine influenza virus A/H1N1 and analysis of its physicochemical and antigenic properties. *Tonk. Khim. Tekhnol.* = *Fine Chem. Technol.* 2025;20(2):107–118. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-2-107-118>

ВВЕДЕНИЕ

Грипп — острое респираторное инфекционное заболевание, циркулирующее среди населения повсеместно, с сезонными подъемами заболеваемости. Высокая контагиозность и значительная склонность к мутациям позволяют вирусу гриппа достаточно быстро адаптироваться к сформированному классическими сезонными вакцинами иммунитету [1]. Поэтому актуальной остается разработка вакцин широкого спектра действия против гриппа, направленных на формирование иммунного ответа на консервативные (низковариабельные) последовательности белков вируса гриппа [2–5]. В России такие вакцины активно разрабатываются [6, 7].

Для оценки эффективности вакцинации важным аспектом является разработка тест-систем для определения титров антител у иммунизированных людей. С такой задачей хорошо справляются тест-системы, основанные на иммуноферментном анализе (ИФА). Неотъемлемым их параметром является наличие антигена, отвечающего таким критериям, как доступность получения и очистки, а также соответствие антигенных свойств нативному белку.

Для получения рекомбинантных белков в настоящее время существует несколько различных систем экспрессии. Как правило, выбор продуцентов для получения рекомбинантного белка зависит от конкретных задач. Чаще всего — это получение достаточного количества белка максимально похожего по структуре на свою природную форму. Гликозилирование белка оказывает значительное влияние на физические (укладка, растворимость, молекулярная масса и т.п.) и биологические (биодоступность, иммуногенность) свойства получаемого белка [8], поэтому фактор соответствия профиля гликозилирования синтезируемого рекомбинантного белка нативному зачастую становится ключевым.

Наиболее оптимальной системой экспрессии для получения сложных эукариотических рекомбинантных белков являются клетки млекопитающих. Близкие к естественным условия экспрессии позволяют получить белки с определенной степенью гликозилирования, сильно приближенной к нативной форме [9]. Такой подход оптимален для научно-исследовательских задач, где доступность и быстрота получения должна сочетаться с максимально природной формой рекомбинантного белка.

Среди клеток млекопитающих в качестве продуцентов выделяют две широко используемые

линии клеток — клеточная линия, полученная из эмбриональных почек человека (human embryonic kidney (HEK) 293 cells, HEK293) и клетки яичника китайского хомяка (Chinese hamster ovary (CHO) cells). Последний вариант хоть и дает высокий выход рекомбинантного белка (3–8 г/л) со сложным гликозилированием, но чаще всего связан с долгой и трудоемкой работой для выведения стабильной линии-продуцента. В экспериментальной лаборатории предпочтительнее получать белок методом временной трансфекции, где культура CHO уступает клеткам HEK по сложности постановки трансфекции и уровню наработки рекомбинантного белка [8]. Также клетки HEK293 примечательны отсутствием онкогенного потенциала и низкой иммуногенностью продуцируемых рекомбинантных белков ввиду отсутствия в их структуре модификаций, нехарактерных для человека [10]. Несомненным преимуществом обладает вариант этой линии в виде суспензии. Адаптированная к бессывороточной среде суспензия оптимальна для масштабирования процесса и получения рекомбинантного продукта без излишней белковой нагрузки (например, альбуминов), которую вносит сыворотка, используемая при выращивании адгезионных HEK293.

Повсеместно HEK293 используется для получения вирусных векторов. Благодаря присутствию аденовирусных генов E1A/B, ответственных за вспомогательные функции, в культуре клеток HEK293 получают аденовирусные и аденоассоциированные вирусные вектора, в частности — аденовирус человека 5-го серотипа (Ad5) [10].

Получение рекомбинантных белков *in vitro* через трансдукцию аденовирусным вектором человека Ad5 культуры клеток в настоящее время применяется редко, тем не менее, этот подход имеет значительный потенциал. В совокупности с достоинствами суспензионной линии HEK293 такой тандем способен обеспечить эффективную продукцию рекомбинантного белка, требующего минимальных экономических затрат и усилий по очистке.

В данной работе нами впервые был получен рекомбинантный аденовирус (recAd5), экспрессирующий ген гемагглютинаина свиного гриппа типа А штамма H1N1 (swH1-His) в линии клеток HEK293. Экспрессированный в культуральную среду рекомбинантный белок был аффинно очищен на сорбенте и охарактеризованы его физико-химические и антигенные свойства.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Создание *de novo* гена гемагглютинаина свиного гриппа swH1-His

Сборку гена *de novo* проводили блочным методом, как описано Lei Young и Qihan Dong [11]. Для сборки гена были подобраны олигонуклеотиды — последовательно идущие прямые и обратные праймеры длиной по 65 нуклеотидов (см. табл. 1). Праймеры были синтезированы в компании *Евроген* (Россия). В работе использовали маркер молекулярного веса ДНК GeneRuler SM0311 (*Thermo Fisher Scientific*, США).

На первом этапе в полимеразную цепную реакцию (ПЦР) брали по 4 праймера и объединяли их в блоки по 200 пар оснований (п.о.). На одну реакцию количество внесенных внешних праймеров составляло 10 пмоль и внутренних — 0.01 пмоль. Использовали ДНК-полимеразу Pfu (*ELK Biotechnology*, Китай), отжиг праймеров производили при 55°C. Ампликоны детектировали методом горизонтального электрофореза в 1.5%-ном агарозном геле (*Thermo Fisher Scientific*, США), фрагменты вырезали из геля и очищали на одной колонке Cleanup mini (*Евроген*, Россия). Далее проводили ПЦР с перекрывающимся расширением (overlap extension polymerase chain reaction, OE-PCR) с использованием 100 нг очищенных ампликонов и полимеразы Pfu. На третьем этапе, проводили стандартную ПЦР с праймерами *swH1-His_out-F* (5'-CGAGCCTAAGCTTCTAGATAAGATGCCGCCACCATGCTTGGACCCTGTATGCTGC-3') и *swH1-His_out-R* (5'-TATCTAGATCCGGTGGATCGGATTCATTAGTGTATGATGGTGTATGGTGTATGG-3').

Полученный ген swH1-His (полная последовательность приведена в табл. 2) клонировали методом простой линейной итеративной кластеризации (simple linear iterative clustering, SLIC) в челночную плазмиду pShuttle-CMV, гидролизованную по сайту Eco32I из набора AdEasyTM Adenoviral Vector System (*Stratagene*, США), с получением плазмиды pShuttle-swH1-His.

Получение *resAd5*, экспрессирующего ген гемагглютинаина свиного гриппа типа А штамма H1N1 (swH1-His)

Для трансфекции использовали реактив Lipofectamine[®] 2000 Reagent (*Thermo Fisher Scientific*, США) в соответствии с протоколом. После трансфекции собирали клетки и проводили три цикла замораживания-оттаивания для получения вирусного стока. Титр полученного рекомбинантного вируса *resAd5-swH1-His* определяли в реакции бляшкообразования на адгезионной культуре клеток НЕК293 с конфлюентностью 70%. В течение 4 дней наблюдали цитопатическое действие (ЦПД), вызванное *resAd5-swH1-His*.

Для анализа факта наличия последовательностей в составе генома *resAd5-swH1-His* выделяли ДНК и ставили ПЦР с детекцией продуктов методом электрофореза в агарозном геле. Последовательности праймеров для каждой последовательности представлены в табл. 3.

Получение препаративных количеств белка swH1-His в культуральной жидкости

Для накопления препаративного количества рекомбинантного гемагглютинаина суспензионную клеточную линию НЕК293 трансдуцировали вирусом *resAd5-swH1-His*.

Адгезионную и суспензионную клеточные культуры эмбриональной почки человека НЕК293 получили из Коллекции клеточных культур лаборатории культур тканей подразделения Института вирусологии им. Д.И. Ивановского Национального исследовательского центра эпидемиологии и микробиологии имени почетного академика Н.Ф. Гамалеи Министерства Здравоохранения Российской Федерации. Клетки культивировали в биореакторе волнового типа в мешках для культивирования клеток Biostat[®] Cultibag RM 5L (*Sartorius AG*, Германия) в культуральной среде CDM4-НЕК293 HyCloneTM (*Cytiva*, США) с добавлением 2 г/л бикарбоната натрия (*ПанЭко*, Россия), 1 г/л Poloxamer 188 (*Corning*, США) и 4 мМ L-глутамин (*ПанЭко*, Россия) при температуре 37°C и 5% CO₂. После достижения концентрации $1 \cdot 10^6$ клеток/мл в культуру асептически вносили на 100 мл среды 10 мл вирусной суспензии, содержащей аденовирус *resAd5-swH1-His* в титре 10^8 БОЕ/мл (бляшкообразующих единиц в мл).

Трансдуцированные клетки инкубировали в течение 3 суток до достижения 50–60% ЦПД. Процент живых клеток, предварительно окрашенных метиленовым синим, определяли путем визуального подсчета в камере Горяева. Полученную клеточную суспензию центрифугировали при 7700g в течение 20 мин при комнатной температуре (20°C) и отбрасывали надосадочную жидкость, которую хранили при температуре –70°C.

Металл-хелатная аффинная очистка на сорбенте

К объему 50 мл культуральной жидкости, содержащей целевой белок, добавили 1М калий-фосфатный буфер (*Merck*, Германия) и хлорид натрия (*Merck*, Германия) до конечной концентрации 50 и 300 мМ соответственно и рН 8.0.

Промыли 0.3 мл сорбента — Ni-активированной агарозы (*Thermo Fisher Scientific*, США) — буфером А (50 мМ калий-фосфатного буфера с рН 8.0 и 300 мМ хлорида натрия) в количестве 1 мл. Осадок сорбента отделяли путем центрифугирования в течение 1 мин со скоростью 3000 об/мин. Повторили процедуру дважды.

Подготовленный сорбент перенесли в пробирку с 50 мл культуральной жидкости, содержащей 50 мМ калий-фосфатного буфера и 300 мМ хлорида натрия, и инкубировали смесь на шейкере со скоростью 100 об/мин в течение 16 ч (ночь) при +22°C. Затем центрифугировали при 3000 об/мин и удалили супернатант. Осадок сорбента трижды промыли в 1 мл буфера А.

Провели элюцию белка с сорбента с помощью 1 мл буфера Б, состоящего из 50 мМ калий-фосфатного буфера (рН 8.0), содержащего 300 мМ хлорида натрия и 250 мМ метилимидазола (рН 12), покачиванием на шейкере со скоростью 180 об/мин в течение 5 мин. Осадили сорбент низкоскоростным центрифугированием (1 мин при 3000 об/мин). Супернатант отобрали и диализовали против 50 мМ калий-фосфатного буфера (рН 8.0).

Концентрацию аффинно-очищенного препарата белкового антигена измеряли спектрофотометрически при длине волны 280 нм на приборе NanoDrop 2000 (*Thermo Fisher Scientific*, США). Препарат хранили при температуре –20°C.

Электрофоретический анализ белка swH1-His

Фракционирование белков проводили методом электрофореза в 12%-ном полиакрилатном геле, содержащем додецилсульфат натрия (ПААГ-ДСН) в буферной системе Лэммли с использованием вертикального прибора для мини-гелей Mini-Protean 3 Cell (*BIO-RAD*, США). Молекулярный вес белка определяли с помощью маркера PageRuler™ Plus Prestained Protein Ladder (*Thermo Fisher Scientific*, США).

Образцы для электрофореза вносили с расчетом нагрузки 1–4 мкг белка на трек. Перед внесением в гель образцы были помещены

в денатурирующие (+) условия с использованием диссоциирующего буфера 2× Laemmli Sample Buffer (*Merck*, Германия), доводили объем дистиллированной водой до 40 мкл (при необходимости). Пробы прогревали при 95°C в течение 5–7 мин и вносили образцы в лунки геля. Использовали маркер молекулярного веса PageRuler™ Plus Prestained Protein Ladder.

Электрофорез проводили при постоянной силе тока 20 мА/гель в электродном буфере SDS-PAGE Running Buffer, компонентами которого являлись 25 мМ трис-НСl, 0.25 М глицин и 0.1% додецилсульфат натрия (sodium dodecyl sulfate, SDS), рН 8.3.

По окончании электрофоретического разделения гель сканировали на приборе Gel Doc™ EZ (*BIO-RAD*, США), в соответствующей программе для получения цифрового изображения и оценки электрофоретической чистоты препарата, молекулярной массы целевого белка.

Вестерн-блот анализ белка swH1-His

После проведения электрофореза анализируемых образцов в ПААГ-ДСН провели трансфер белков из геля на мембрану полусухим переносом на приборе Trans-Blot® SD Semi-Dry Transfer Cell (*BIO-RAD*, США) при постоянной силе тока 250 мА на площадь геля 7 × 8 см.

По окончании переноса, мембрану Nitrocellulose Membranes толщиной 0.2 мкм (*BIO-RAD*, США) трижды отмывали в дистиллированной воде по 10 мин, затем блокировали свободные сайты на мембране рабочим буфером: 20 мМ фосфатно-солевого буфера (phosphate buffered saline solution, PBS), рН 7.2–7.4, содержащего 0.1% полисорбата 20 (Твин 20) и 1% казеина, в течение 30 мин при 37°C на шейкере. Затем мембрану инкубировали в том же буферном растворе, содержащем моноклональные антитела к последовательности гистицинов, меченные пероксидазой mAb-a-His-HRP¹ (*Sigma-Aldrich*, Германия), в рабочем разведении 1/5000 на шейкере при 22°C в течение 16 ч (ночь). По окончании инкубации, мембрану сначала промывали дистиллированной водой, затем трижды по 10 мин буфером 20 мМ PBS (рН 7.2) + 0.1% Твин 20 на шейкере. Хемилюминисцентную детекцию комплекса целевой белок–конъюгат проводили с использованием реагента Amersham ECL Prime Western Blotting Detection Reagents (*GE HealthCare*, США) с последующим сканированием иммунореплики на приборе Amersham Imager 600 (*GE HealthCare*, США).

¹ HRP — horseradish peroxidase.

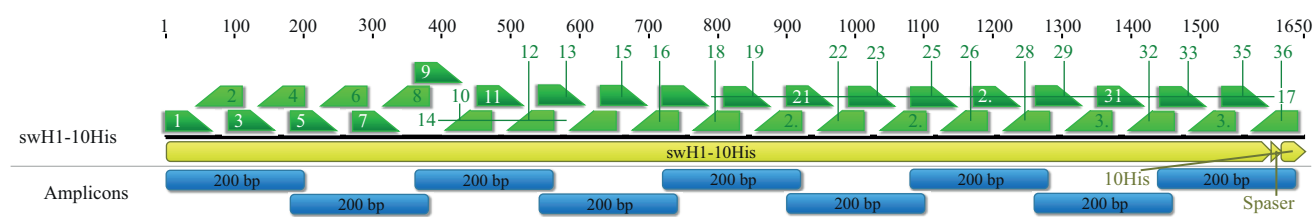


Рис. 1. Схема получения блоков по 200 п.о. с помощью амплификации четырёх праймеров

Fig. 1. Scheme for obtaining blocks of 200 base pairs (bp) using four primer amplification

Исследование антигенной специфичности целевого белка swH1-His в реакции со специфическими сыворотками методом непрямого ИФА

Постановку непрямого ИФА проводили по стандартной методике. В качестве антигена брали полученный рекомбинантный белок swH1-His и коммерческий рекомбинантный белок гемагглютинин вируса гриппа А штамма H1N1/California/2009 (Abcam, Великобритания).

Сорбционная доза белка составляла 1 мкг/мл в 50 мМ К-карбонатном буфере, pH 9.6. Блокировку несвязанных сайтов проводили раствором инертного белка — 1% казеин Blocker™ Casein (Thermo Fisher Scientific, США). Антивидовые моноклональные антитела к IgG человека — Goat anti-Human Fc-specific IgG HRP (Sigma-Aldrich, Германия) — вносили в рабочем разведении 1/5000. Для проявления иммунного комплекса использовали однокомпонентный ТМБ-субстрат² (Sigma-Aldrich, Германия). Оптическую плотность измеряли при длине волны $\lambda = 450$ нм с помощью планшетного спектрофотометра iEMS Reader MF Thermo Labsystems (Thermo Fisher Scientific, США). За титр антител принимали величину, обратную наибольшему разведению сыворотки, в котором оптическое поглощение в 2 раза превышало фон.

Статистическая обработка результатов

Статистическую обработку результатов проводили в программе GraphPad Prism (Dotmatics Canada). Использовали такие методы статистической обработки, как нахождение среднегометрического титра с указанием 95% доверительного интервала (CI).

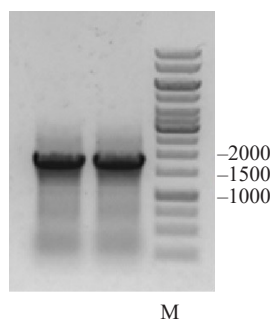


Рис. 2. Электрофореграмма результатов амплификации полноразмерного гена swH1-His с концевыми праймерами swH1-His_out-F и swH1-His_out-R. Размер ампликона равен 1708 п.о., два повтора. М — маркер молекулярного веса

Fig. 2. Electropherogram of the results of amplification of the full-length swH1-His gene with terminal primers swH1-His_out-F and swH1-His_out-R. The amplicon size is 1708 bp, two repeats. M is the molecular weight marker

² ТМБ — стабилизированный раствор 3,3',5,5'-тетрамethylбензидина гидрохлорида. [TMB is stabilized solution of 3,3',5,5'-tetramethylbenzidine hydrochloride.]

³ NCBI — National Center for Biotechnology Information. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/>. Дата обращения 10.06.2023 г. / Accessed June 10, 2023.

Получение recAd5, экспрессирующего ген геммагглютинаина свиного гриппа типа А штамма H1N1 (swH1-His)

В реакции бляшкообразования титр полученного рекомбинантного аденовируса recAd5-swH1-His в лизате клеток составил $2 \cdot 10^8$ БОЕ/мл.

В ПЦР с детекцией продуктов методом электрофореза в агарозном геле (рис. 3) доказали наличие в ДНК рекомбинантного аденовируса человека 5-го серотипа (гексон), последовательности гена swH1-His, а также отсутствие последовательности E1-области аденовируса человека 5-го серотипа.

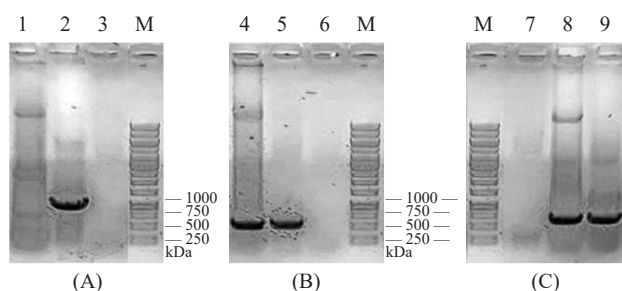


Рис. 3. Электрофореграмма ПЦР анализа ДНК, выделенной из трансдуцированных клеток рекомбинантным аденовирусом recAd5-swH1-His.

- (А) ПЦР с праймерами на E1-область аденовируса:
(1) recAd5-swH1-His,
(2) положительный контроль реакции — 1060 п.о.,
(3) отрицательный контроль реакции.
(В) ПЦР с праймерами на гексон аденовируса:
(4) recAd5-swH1-His,
(5) положительный контроль реакции — 580 п.о.,
(6) отрицательный контроль реакции.
(С) ПЦР с праймерами на ген swH1-His:
(7) отрицательный контроль реакции,
(8) recAd5-swH1-His,
(9) положительный контроль реакции — 670 п.о.
М — маркер молекулярного веса

Fig. 3. Electropherogram of polymerase chain reaction (PCR) analysis of DNA isolated from transduced cells with the recombinant adenovirus recAd5-swH1-His.

- (A) PCR with primers for the E1 region of the adenovirus:
(1) recAd5-swH1-His, (2) positive reaction control — 1060 bp, (3) negative reaction control. (B) PCR with primers for adenovirus hexon: (4) recAd5-swH1-His, (5) positive reaction control — 580 bp, (6) negative reaction control. (C) PCR with primers for the swH1-His gene: (7) negative reaction control, (8) recAd5-swH1-His, (9) positive reaction control — 670 bp. M is the molecular weight marker

Получение препаративных количеств целевого белка swH1-His в культуральной жидкости

Как показали предыдущие исследования [12], при использовании аденовекторной системы наилучшими параметрами для накопления целевого

рекомбинантного белка в культуральной среде являются доза заражения 200 БОЕ/клетку и 3 суток инкубации с достижением 50–60% ЦПД.

Из осветленной культуральной жидкости методом металл-хелатного аффинного выделения в объеме получили 1 мл раствора рекомбинантного белка swH1-His с концентрацией 1.2 мг/мл.

Физико-химические свойства рекомбинантного геммагглютинаина swH1-His

Анализ полученного рекомбинантного белка swH1-His проводили методом белкового электрофореза в 12% ПААГ-ДСН в денатурирующих условиях. Определяли молекулярную массу рекомбинантного белка swH1-His и ее соответствие заявленной. Результаты электрофореза в ПААГ-ДСН представлены на рис. 4.

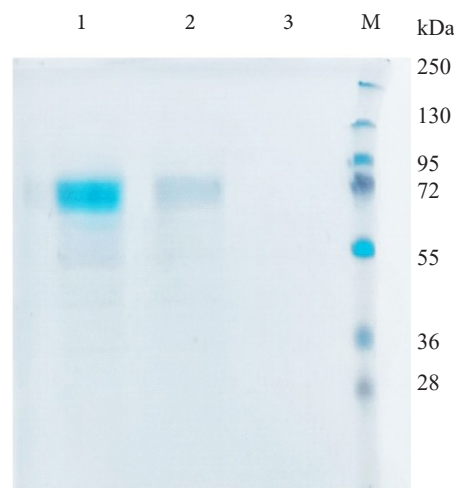


Рис. 4. Электрофореграмма очищенного белка swH1-His: (1) белок swH1-His (1-я элюция) — 4 мкг/трек, (2) белок swH1-His (2-я элюция) — 1 мкг/трек, (3) «проскок» (образец после адсорбции на Ni-агарозе). М — маркер молекулярного веса

Fig. 4. Electropherogram of purified swH1-His protein: (1) swH1-His protein (1st elution) — 4 µg/track, (2) swH1-His protein (2nd elution) — 1 µg/track, (3) “tailings” (sample after adsorption on Ni-agarose). M is the marker molecular weight

По данным электрофореза, молекулярная масса рекомбинантного белка swH1-His составляет ≈ 70 кДа, что соответствует полноразмерной молекуле геммагглютинаина вируса гриппа А.

Методом иммуноблоттинга в реакции с моноклональными антителами, специфичными к последовательности остатков гистидина (рис. 5), подтвердили наличие в составе очищенного рекомбинантного белка swH1-His 10 гистидиновых остатков.

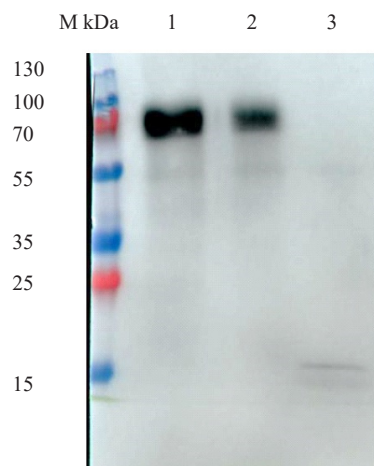


Рис. 5. Иммунореплика очищенного белка swH1-His: (1) белок swH1-His (1-я элюция) — 4 мкг/трек, (2) белок swH1-His (2-я элюция) — 1 мкг/трек, (3) «проскок» материала после адсорбции на Ni-агарозе. М — маркер молекулярного веса

Fig. 5. Immunoreplica of purified swH1-His protein: (1) swH1-His protein (1st elution) — 4 µg/track, (2) swH1-His protein (2nd elution) — 1 µg/track, (3) “tailings” (sample after adsorption on Ni-agarose). M is the marker molecular weight

Антигенные свойства рекомбинантного гемагглютинаина swH1-His

Антигенная активность очищенного рекомбинантного гемагглютинаина swH1-His охарактеризовали в непрямом ИФА. Для этого использовали специфические сыворотки людей, переболевших гриппом. Диагноз «грипп» ставился на основании клинических признаков и положительной ПЦР на РНК вируса гриппа А/Н1Н1 в мазке из носоглотки.

Далее, в период реконвалесценции (на 10–12 день заболевания и позднее) от пациентов получали кровь, из которой выделяли сыворотку стандартным методом. Все пациенты подписали информированное согласие. Исследование соответствует общепринятым медицинским и этическим стандартам, принципам Хельсинкской Декларации Всемирной медицинской ассоциации (2013 г.), национальным законам и стандартам Российской Федерации и Правилам надлежащей клинической практики (ICH GCP⁴), принятыми в Российской Федерации (ГОСТ Р 52379-2005⁵).

Затем образцы сывороток тестировали методом непрямого ИФА против полученного белка swH1-His и коммерческого рекомбинантного белка гемагглютинаина вируса гриппа А штамма H1N1/California/2009 (recH1) с целью сравнения антигенной активности. Результаты непрямого ИФА представлены на рис. 6.

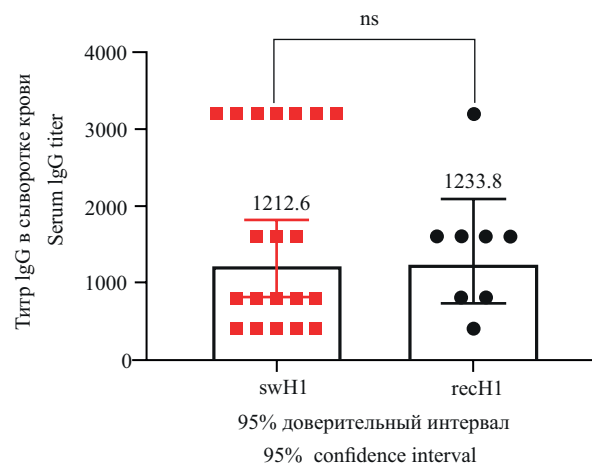


Рис. 6. Среднегеометрические титры специфических IgG в сыворотках крови людей, переболевших гриппом, к рекомбинантному белку swH1-His и коммерческому рекомбинантному белку recH1

Fig. 6. Geometric mean titers of specific IgG in the blood sera of people who have had influenza to the swH1-His recombinant protein and to the recH1 commercial recombinant protein

По данным ИФА белок swH1-His обладал антигенной активностью в реакции с сыворотками переболевших людей. Титры специфических антител к полученному рекомбинантному антигену swH1-His и к фирменному коммерческому антигену recH1 не показали достоверных отличий. Это говорит о потенциальной возможности использования swH1-His в качестве антигена в ИФА-тест системе на выявление специфических антител.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы путем трансдукции линии клеток эмбриональной почки человека НЕК293 получили рекомбинантный аденовирус человека 5-го серотипа, экспрессирующий ген гемагглютинаина свиного гриппа типа А штамма H1N1 (swH1-His), содержащий в составе 10 гистидиновых остатков.

⁴ ICH GCP — Надлежащая клиническая практика (Good Clinical Practice) Международной конференции по гармонизации технических требований к регистрации фармацевтических продуктов, предназначенных для применения человеком (International Conference on Harmonization of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use; ICH).

⁵ ГОСТ Р 52379-2005. Национальный стандарт Российской Федерации. Надлежащая клиническая практика (утв. Приказом Ростехрегулирования от 27.09.2005, № 232-ст). Москва: Стандартинформ; 2006. [GOST R 52379-2005. National Standard of the Russian Federation. Good Clinical Practice. Moscow: Standartinform; 2006 (in Russ.).]

Рекомбинантный белок — гемагглютинин свиного гриппа типа А штамма H1N1 (swH1-His) — был афинно очищен от культуральной среды. Выход высокоочищенного белка swH1-His составил 24 мг/л. Молекулярная масса очищенного белка соответствовала заявленной (≈ 70 кДа), а по данным иммуноблоттинга подтвердилась подлинность сшивки рекомбинантного белка с последовательностью гистидинов.

В непрямом ИФА показали антигенную специфичность белка swH1-His в реакции со специфическими сыворотками крови переболевших гриппом людей. В дальнейшей работе полученный белок swH1-His будет применен как антиген в тест-системе ИФА для оценки иммуногенности векторных вакцин для профилактики гриппа.

Благодарности

Финансирование было предоставлено Автономной некоммерческой организацией «Московский центр инновационных технологий в здравоохранении» в рамках соглашения № 1603-46/23 от 16 мая 2023 г. о предоставлении гранта на реализацию научно-практического проекта в сфере медицины.

Acknowledgments

The funding was provided by the Autonomous Nonprofit Organization “Moscow Center for Healthcare Innovations” within the Agreement No. 1603-46/23, dated May 16, 2023, for the grant to implement the scientific and practical project in medicine.

Вклад авторов

Е.Д. Авдонина — очистка белка batch-методом, интерпретация результатов исследования, написание и доработка текста статьи.

К.А. Первойкина — синтез гена и получение рекомбинантного аденовируса.

Л.В. Верховская — дот-иммуноферментный анализ, электрофорез белков в полиакриламидном геле, постановка вестерн-блот анализа.

Д.Н. Щербинин — дизайн и синтез гена и получение рекомбинантного аденовируса.

Н.Ю. Вискова — получение препаративных количеств рекомбинантных антител в культуральной жидкости.

И.С. Кружкова — подготовка банка специфических сывороток крови пациентов, переболевших вирусом гриппа А.

М.А. Ильина — подготовка банка специфических сывороток крови пациентов, переболевших вирусом гриппа А.

Л.В. Кудрявцева — отработка условий постановки ИФА со специфическими сыворотками крови пациентов, переболевших вирусом гриппа А.

Л.В. Колобухина — подготовка медицинской документации для работы со специфическими сыворотками крови пациентов, переболевших вирусом гриппа А.

М.М. Шмаров — концепция и дизайн исследования, утверждение окончательной версии статьи для публикации.

Н.А. Антипят — идея исследования, отработка условий постановки ИФА со специфическими сыворотками крови пациентов, переболевших вирусом гриппа А.

А.Л. Гинцбург — идея и концепция исследования, утверждение окончательной версии статьи для публикации.

И.Н. Тюрин — концепция и дизайн исследования, согласование медицинской документации, утверждение окончательной версии статьи для публикации.

Authors' contributions

E.D. Avdonina — protein purification by batch method, interpretation of the results of the study, writing and revising the text.

K.A. Pervoykina — gene synthesis and obtaining recombinant adenovirus.

L.V. Verkhovskaya — dot-blot, proteins electrophoresis in PAAG, Western blot.

D.N. Shcherbinin — gene design, synthesis, and production of recombinant adenovirus.

N.Yu. Viskova — obtaining preparative quantities of recombinant antibodies in culture fluid.

I.S. Kruzhkova — preparation of a bank of specific blood sera from patients who have had influenza A virus.

M.A. Ilyina — preparation of a bank of specific blood sera from patients who have had influenza A virus.

L.V. Kudriavtseva — developing conditions for enzyme-linked immunosorbent assay with specific sera from patients who have had influenza A virus.

L.V. Kolobukhina — preparing the medical documentation for work with specific blood sera of patients who have had influenza A virus.

M.M. Shmarov — concept and design of the study, approval of the final version of the of the article for publication.

N.A. Antipyat — research idea, developing conditions for enzyme-linked immunosorbent assay with specific sera of blood of patients who have had influenza A virus.

A.L. Gintsburg — research idea and concept, approval of the final version of the article for publication.

I.N. Tyurin — concept and design of the study, coordination of medical documentation, approval of the final version of the article for publication.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Becker T., Elbahesh H., Reperant L.A., Rimmelzwaan G.F., Osterhaus A.D.M.E. Influenza Vaccines: Successes and Continuing Challenges. *J. Infect. Dis.* 2021;224(12 Suppl. 2): S405–S419. <https://doi.org/10.1093/infdis/jiab269>
2. Lim M.L., Komarasamy T.V., Adnan N.A.A.B., Radhakrishnan A.K., Balasubramaniam V.R.M.T. Recent Advances, Approaches and Challenges in the Development of Universal Influenza Vaccines. *Influenza Other Respir. Viruses.* 2024;18(3):e13276. <https://doi.org/10.1111/irv.13276>
3. Jang Y.H., Seong B.L. The Quest for a Truly Universal Influenza Vaccine. *Front. Cell. Infect. Microbiol.* 2019;9:344. <https://doi.org/10.3389/fcimb.2019.00344>
4. Sautto G.A., Kirchenbaum G.A., Ross T.M. Towards a universal influenza vaccine: different approaches for one goal. *Virol. J.* 2018;15(1):17. <https://doi.org/10.1186/s12985-017-0918-y>
5. Wang W.-C., Sayedahmed E.E., Sambhara S., Mittal S.K. Progress towards the Development of a Universal Influenza Vaccine. *Viruses.* 2022;14(8):1684. <https://doi.org/10.3390/v14081684>
6. Цыбалова Л.М., Степанова Л.А., Котляров Р.Ю., Блохина Е.А., Шуклина М.А., Марданова Е.С., Коротков А.В., Потапчук М.В., Равин Н.В. Усиление эффективности кандидатной вакцины против гриппа сочетанием консервативных последовательностей гемагглютинина и М2 белка. *Эпидемиология и Вакцинопрофилактика.* 2017;16(3):65–70. <https://doi.org/10.31631/2073-3046-2017-16-3-65-70>
7. Сычев И.А., Копейкин П.М., Цветкова Е.В., Чередова К.В., Мильман Б.Л., Шамова О.В., Исакова-Сивак И.Н., Дешева Ю.А. Индукция перекрестно-реактивных антител у мышей, иммунизированных консервативными линейными В-клеточными эпитопами нейраминидазы вируса гриппа А. *Инфекция и иммунитет.* 2021;11(3):463–472. <https://doi.org/10.15789/10.15789/2220-7619-IOC-1343>
8. Crosset A., Delafosse L., Gaudry J.-P., Arod C., Glez L., Losberger C., Begue D., Krstanovic A., Robert F., Vilbois F., Chevalet L., Antonsson B. Differences in the glycosylation of recombinant proteins expressed in HEK and CHO cells. *J. Biotechnol.* 2012;161(3):336–348. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2012.06.038>
9. Schütz A., Bernhard F., Berrow N., Buyel J.F., Ferreira-da-Silva F., Haustraete J., van den Heuvel J., Hoffmann J.-E., de Marco A., Peleg Y., Suppmann S., Unger T., Vanhoucke M., Witt S., Remans K. A concise guide to choosing suitable gene expression systems for recombinant protein production. *STAR Protoc.* 2023;4(4):102572. <https://doi.org/10.1016/j.xpro.2023.102572>
10. Tan E., Chin C.S.H., Lim Z.F.S., Ng S.K. HEK293 Cell Line as a Platform to Produce Recombinant Proteins and Viral Vectors. *Front. Bioeng. Biotechnol.* 2021;9:796991. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2021.796991>
11. Young L., Dong Q. Two-step total gene synthesis method. *Nucleic Acids Res.* 2004;32(7):e59. <https://doi.org/10.1093/nar/gnh058>
12. Седова Е.С., Щербинин Д.Н., Банделюк А.С., Верховская Л.В., Вискова Н.Ю., Авдонина Е.Д., Прокофьев В.В., Рябова Е.И., Есмагамбетов И.Б., Первойкина К.А., Богачева Е.А., Лысенко А.А., Шмаров М.М. Способ получения рекомбинантных антител, продуцируемых клеточной линией, трансдуцированной рекомбинантными аденовирусами. *Тонкие химические технологии.* 2023;18(1):48–64. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-1-48-64>

REFERENCES

1. Becker T., Elbahesh H., Reperant L.A., Rimmelzwaan G.F., Osterhaus A.D.M.E. Influenza Vaccines: Successes and Continuing Challenges. *J. Infect. Dis.* 2021;224(12 Suppl. 2): S405–S419. <https://doi.org/10.1093/infdis/jiab269>
2. Lim M.L., Komarasamy T.V., Adnan N.A.A.B., Radhakrishnan A.K., Balasubramaniam V.R.M.T. Recent Advances, Approaches and Challenges in the Development of Universal Influenza Vaccines. *Influenza Other Respir. Viruses.* 2024;18(3):e13276. <https://doi.org/10.1111/irv.13276>
3. Jang Y.H., Seong B.L. The Quest for a Truly Universal Influenza Vaccine. *Front. Cell. Infect. Microbiol.* 2019;9:344. <https://doi.org/10.3389/fcimb.2019.00344>
4. Sautto G.A., Kirchenbaum G.A., Ross T.M. Towards a universal influenza vaccine: different approaches for one goal. *Virol. J.* 2018;15(1):17. <https://doi.org/10.1186/s12985-017-0918-y>
5. Wang W.-C., Sayedahmed E.E., Sambhara S., Mittal S.K. Progress towards the Development of a Universal Influenza Vaccine. *Viruses.* 2022;14(8):1684. <https://doi.org/10.3390/v14081684>
6. Tsybalova L.M., Stepanova L.A., Kotlyarov R.Yu., Blokhina E.A., Shuklina M.A., Mardanova E.S., Korotkov A.V., Potapchuk M.V., Ravin N.V. Strengthening the effectiveness of the candidate influenza vaccine by combining conserved sequences of hemagglutinin and M2 protein. *Epidemiologiya i Vaksino profilaktika = Epidemiology and Vaccine Prophylaxis.* 2017;16(3):65–70 (in Russ.). <https://doi.org/10.31631/2073-3046-2017-16-3-65-70>
7. Sychev I.A., Kopeikin P.M., Tsvetkova E.V., Cheredova K.V., Mil'man B.L., Shamova O.V., Isakova-Sivak I.N., Desheva Yu.A. Induction of cross-reactive antibodies in mice immunized with conserved influenza A virus neuraminidase-derived linear B-cell epitopes. *Infektsiya i immunitet = Russ. J. Infection and Immunity.* 2021;11(3):463–472 (in Russ.). <https://doi.org/10.15789/10.15789/2220-7619-IOC-1343>
8. Crosset A., Delafosse L., Gaudry J.-P., Arod C., Glez L., Losberger C., Begue D., Krstanovic A., Robert F., Vilbois F., Chevalet L., Antonsson B. Differences in the glycosylation of recombinant proteins expressed in HEK and CHO cells. *J. Biotechnol.* 2012;161(3):336–348. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2012.06.038>
9. Schütz A., Bernhard F., Berrow N., Buyel J.F., Ferreira-da-Silva F., Haustraete J., van den Heuvel J., Hoffmann J.-E., de Marco A., Peleg Y., Suppmann S., Unger T., Vanhoucke M., Witt S., Remans K. A concise guide to choosing suitable gene expression systems for recombinant protein production. *STAR Protoc.* 2023;4(4):102572. <https://doi.org/10.1016/j.xpro.2023.102572>
10. Tan E., Chin C.S.H., Lim Z.F.S., Ng S.K. HEK293 Cell Line as a Platform to Produce Recombinant Proteins and Viral Vectors. *Front. Bioeng. Biotechnol.* 2021;9:796991. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2021.796991>
11. Young L., Dong Q. Two-step total gene synthesis method. *Nucleic Acids Res.* 2004;32(7):e59. <https://doi.org/10.1093/nar/gnh058>
12. Sedova E.S., Shcherbinin D.N., Bandelyuk A.S., Verkhovskaya L.V., Viskova N.Yu., Avdonina E.D., Prokofiev V.V., Ryabova E.I., Esmagambetov I.B., Pervoykina K.A., Bogacheva E.A., Lysenko A.A., Shmarov M.M. Method for obtaining recombinant antibodies produced by a cell line transduced with recombinant adenoviruses. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2023;18(1):48–64. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-1-48-64>

Об авторах

Авдонина Елена Дмитриевна, младший научный сотрудник, лаборатория молекулярной биотехнологии, ФГБУ «Национальный исследовательский центр эпидемиологии и микробиологии имени почетного академика Н.Ф. Гамалеи», Министерство здравоохранения Российской Федерации (123098, Россия, Москва, ул. Гамалеи, д. 18). E-mail: avdonina.yelena@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0001-8059-9743>

Первойкина Кристина Алексеевна, младший научный сотрудник, лаборатория молекулярной биотехнологии, ФГБУ «Национальный исследовательский центр эпидемиологии и микробиологии имени почетного академика Н.Ф. Гамалеи», Министерство здравоохранения Российской Федерации (123098, Россия, Москва, ул. Гамалеи, д. 18). E-mail: uk-ru123@yandex.ru. Scopus Author ID 57698990900, <https://orcid.org/0000-0003-0780-5998>

Верховская Людмила Викторовна, к.б.н., ведущий научный сотрудник, лаборатория молекулярной биотехнологии, ФГБУ «Национальный исследовательский центр эпидемиологии и микробиологии имени почетного академика Н.Ф. Гамалеи», Министерство здравоохранения Российской Федерации (123098, Россия, Москва, ул. Гамалеи, д. 18). E-mail: verkhov@mail.ru. SPIN-код РИНЦ 5529-5909, <https://orcid.org/0000-0002-4731-1629>

Щербинин Дмитрий Николаевич, к.б.н., научный сотрудник, лаборатория молекулярной биотехнологии, ФГБУ «Национальный исследовательский центр эпидемиологии и микробиологии имени почетного академика Н.Ф. Гамалеи», Министерство здравоохранения Российской Федерации (123098, Россия, Москва, ул. Гамалеи, д. 18). E-mail: dim284@inbox.ru. Scopus Author ID 36599350900, ResearcherID E-7682-2014, SPIN-код РИНЦ 7743-6517, <https://orcid.org/0000-0002-8518-1669>

Вискова Наталья Юрьевна, научный сотрудник, лаборатория клеточной микробиологии, ФГБУ «Национальный исследовательский центр эпидемиологии и микробиологии имени почетного академика Н.Ф. Гамалеи», Министерство здравоохранения Российской Федерации (123098, Россия, Москва, ул. Гамалеи, д. 18). E-mail: apr2004@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0002-6476-3520>

Кружкова Ирина Сергеевна, врач-инфекционист, ГБУЗ «Инфекционная клиническая больница № 1 Департамента здравоохранения г. Москвы» (125367, Россия, Москва, Волоколамское шоссе, д. 63); научный сотрудник, ФГБУ «Национальный исследовательский центр эпидемиологии и микробиологии имени почетного академика Н.Ф. Гамалеи», Министерство здравоохранения Российской Федерации (123098, Россия, Москва, ул. Гамалеи, д. 18). E-mail: irina-kru@yandex.ru. <http://orcid.org/0000-0002-1983-481X>

Ильина Мария Аркадьевна, заведующая Московским центром хронических инфекционных заболеваний, клещевых инфекций, медицины путешествий и вакцинопрофилактики, ГБУЗ «Инфекционная клиническая больница № 1 Департамента здравоохранения г. Москвы» (125367, Россия, Москва, Волоколамское шоссе, д. 63). E-mail: ilina_mar@list.ru. <http://orcid.org/0000-0003-4227-5363>

Кудрявцева Лариса Васильевна, заведующая лабораторно-диагностическим отделением, ГБУЗ «Инфекционная клиническая больница № 1 Департамента здравоохранения г. Москвы» (125367, Россия, Москва, Волоколамское шоссе, д. 63). E-mail: drkudriavtsevalv@yandex.ru. <http://orcid.org/0000-0001-7516-9490>

Колобухина Людмила Васильевна, д.м.н., профессор, руководитель лаборатории респираторных вирусных инфекций с апробацией лекарственных средств, ФГБУ «Национальный исследовательский центр эпидемиологии и микробиологии имени почетного академика Н.Ф. Гамалеи», Министерство здравоохранения Российской Федерации (123098, Россия, Москва, ул. Гамалеи, д. 18); врач-инфекционист, ГБУЗ «Инфекционная клиническая больница № 1 Департамента здравоохранения г. Москвы» (125367, Россия, Москва, Волоколамское шоссе, д. 63). E-mail: lkolobuchina@yandex.ru. Scopus Author ID 6601956811, <http://orcid.org/0000-0001-5775-3343>

Шмаров Максим Михайлович, д.б.н., заведующий лабораторией молекулярной биотехнологии, ФГБУ «Национальный исследовательский центр эпидемиологии и микробиологии имени почетного академика Н.Ф. Гамалеи», Министерство здравоохранения Российской Федерации (123098, Россия, Москва, ул. Гамалеи, д. 18). E-mail: ribozym@mail.ru. Scopus Author ID 6507322279, ResearcherID D-8662-2014, SPIN-код РИНЦ 4874-2578, <https://orcid.org/0000-0002-5268-1296>

Антипат Наталья Александровна, заместитель главного врача по медицинской части, ГБУЗ «Инфекционная клиническая больница № 1 Департамента здравоохранения г. Москвы» (125367, Россия, Москва, Волоколамское шоссе, д. 63). E-mail: natadoc70@bk.ru. Scopus Author ID 57207693166, <http://orcid.org/0000-0001-8578-2838>

Гинцбург Александр Леонидович, академик Российской академии наук, д.б.н., профессор, директор ФГБУ «Национальный исследовательский центр эпидемиологии и микробиологии имени почетного академика Н.Ф. Гамалеи», Министерство здравоохранения Российской Федерации (123098, Россия, Москва, ул. Гамалеи, д. 18); заведующий кафедрой инфектологии и вирусологии, ФГАОУ ВО Первый МГМУ им. И.М. Сеченова (Сеченовский университет), Министерство здравоохранения Российской Федерации (119048, Россия, Москва, ул. Трубецкая, д. 8, стр. 2). E-mail: gintsburg@gamaleya.org. Scopus Author ID 7005111491, SPIN-код РИНЦ 7626-0373, <https://orcid.org/0000-0003-1769-5059>

Тюрин Игорь Николаевич, главный врач, ГБУЗ «Инфекционная клиническая больница № 1 Департамента здравоохранения г. Москвы» (125367, Россия, Москва, Волоколамское шоссе, д. 63). E-mail: tyurin.dti@yandex.ru. Scopus Author ID 56895933300, <http://orcid.org/0000-0002-5696-1586>

About the Authors

Elena D. Avdonina, Junior Researcher, Laboratory of Molecular Biotechnology, N.F. Gamaleya National Research Center for Epidemiology and Microbiology (The Gamaleya National Center), Ministry of Health of the Russian Federation (18, Gamaleya ul., Moscow, 123098, Russia). E-mail: avdonina.yelena@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0001-8059-9743>

Kristina A. Pervoykina, Junior Researcher, Laboratory of Molecular Biotechnology, N.F. Gamaleya National Research Center for Epidemiology and Microbiology (The Gamaleya National Center), Ministry of Health of the Russian Federation (18, Gamaleya ul., Moscow, 123098, Russia). E-mail: uk-ru123@yandex.ru. Scopus Author ID 57698990900, <https://orcid.org/0000-0003-0780-5998>

Ludmila V. Verkhovskaya, Cand. Sci. (Biol.), Leading Researcher, Laboratory of Molecular Biotechnology, N.F. Gamaleya National Research Center for Epidemiology and Microbiology (The Gamaleya National Center), Ministry of Health of the Russian Federation (18, Gamaleya ul., Moscow, 123098, Russia). E-mail: verkhov@mail.ru. RSCI SPIN-code 5529-5909, <https://orcid.org/0000-0002-4731-1629>

Dmitriy N. Shcherbinin, Cand. Sci. (Biol.), Researcher, Laboratory of Molecular Biotechnology, N.F. Gamaleya National Research Center for Epidemiology and Microbiology (The Gamaleya National Center), Ministry of Health of the Russian Federation (18, Gamaleya ul., Moscow, 123098, Russia). E-mail: dim284@inbox.ru. Scopus Author ID 36599350900, ResearcherID E-7682-2014, RSCI SPIN-code 7743-6517, <https://orcid.org/0000-0002-8518-1669>

Natalia Yu. Viskova, Researcher, Laboratory of Molecular Biotechnology, N.F. Gamaleya National Research Center for Epidemiology and Microbiology (The Gamaleya National Center), Ministry of Health of the Russian Federation (18, Gamaleya ul., Moscow, 123098, Russia). E-mail: apr2004@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0002-6476-3520>

Irina S. Kruzhkova, Infectious Disease Specialist, Infectious Diseases Clinical Hospital No. 1, Moscow City Health Department (63, Volokolamskoye sh., Moscow, 125367, Russia); Researcher, N.F. Gamaleya National Research Center for Epidemiology and Microbiology (The Gamaleya National Center), Ministry of Health of the Russian Federation (18, Gamaleya ul., Moscow, 123098, Russia), E-mail: irina-kru@yandex.ru. <http://orcid.org/0000-0002-1983-481X>

Maria A. Ilina, Head of the Moscow Center for Chronic Infectious Diseases, Tick-Borne Infections, Travel Medicine and Vaccine Prevention, Infectious Diseases Clinical Hospital No. 1, Moscow City Health Department (63, Volokolamskoye sh., Moscow, 125367, Russia). E-mail: ilina_mar@list.ru. <http://orcid.org/0000-0003-4227-5363>

Larisa V. Kudriavtseva, Head of Laboratory and Diagnostic Department, Infectious Diseases Clinical Hospital No. 1, Moscow City Health Department (63, Volokolamskoye sh., Moscow, 125367, Russia). E-mail: drkudriavtsevalv@yandex.ru. <http://orcid.org/0000-0001-7516-9490>

Lyudmila V. Kolobukhina, Dr. Sci. (Med.), Professor, Head of the Laboratory of Respiratory Viral Infections with Drug Testing, N.F. Gamaleya National Research Center for Epidemiology and Microbiology (The Gamaleya National Center), Ministry of Health of the Russian Federation (18, Gamaleya ul., Moscow, 123098, Russia); Infectious Disease Specialist, Infectious Diseases Clinical Hospital No. 1, Moscow City Health Department (63, Volokolamskoye sh., Moscow, 125367, Russia). E-mail: lkolobuchina@yandex.ru. Scopus Author ID 6601956811, <http://orcid.org/0000-0001-5775-3343>

Maksim M. Shmarov, Dr. Sci. (Biol.), Head of the Laboratory of Molecular Biotechnology, N.F. Gamaleya National Research Center for Epidemiology and Microbiology (The Gamaleya National Center), Ministry of Health of the Russian Federation (18, Gamaleya ul., Moscow, 123098, Russia). E-mail: ribozym@mail.ru. Scopus Author ID 6507322279, ResearcherID D-8662-2014, RSCI SPIN-code 4874-2578, <https://orcid.org/0000-0002-5268-1296>

Natalya A. Antipyat, Deputy Chief Physician for Medical Affairs, Infectious Diseases Clinical Hospital No. 1, Moscow City Health Department (63, Volokolamskoye sh., Moscow, 125367, Russia). E-mail: natadoc70@bk.ru. Scopus Author ID 57207693166, <http://orcid.org/0000-0001-8578-2838>

Alexander L. Gintsburg, Full Member of the Russian Academy of Sciences, Dr. Sci. (Biol.), Professor, Director of the N.F. Gamaleya National Research Center for Epidemiology and Microbiology (The Gamaleya National Center), Ministry of Health of the Russian Federation (18, Gamaleya ul., Moscow, 123098, Russia); Head of the Department of Infectology and Virology, I.M. Sechenov First Moscow State Medical University (Sechenov University) (8-2, Trubetskaya ul., Moscow, 119991, Russia). E-mail: gintsburg@gamaleya.org. Scopus Author ID 7005111491 RSCI SPIN-code 7626-0373, <https://orcid.org/0000-0003-1769-5059>

Igor N. Tyurin, Chief Physician, Infectious Diseases Clinical Hospital No 1, Moscow City Health Department (63, Volokolamskoye sh., Moscow, 125367, Russia). E-mail: tyurin.dti@yandex.ru. Scopus Author ID 56895933300, <http://orcid.org/0000-0002-5696-1586>

УДК 577.152.321; 620.3

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-2-119-136>

EDN LWMGXO



ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ

Новые наноструктурированные носители для иммобилизации целлюлаз

А.М. Сульман[✉], В.П. Молчанов[✉], Д.В. Балакшина, О.В. Гребенникова, В.Г. Матвеева

Тверской государственный технический университет, Тверь, 170026 Россия

[✉] Автор для переписки, e-mail: А.М. Сульман, alexsulman@mail.ru; В.П. Молчанов, molchanov@science.tver.ru

Аннотация

Цели. Целлюлаза — мультиферментный комплекс, расщепляющий целлюлозу, содержащуюся в клеточных стенках растений. В состав целлюлазы входят ферменты трех видов: эндоглюканызы, экзоглюканызы и β -глюкозидазы, каждый из которых участвует в процессах разрушения определенных химических связей в целлюлозе. Нанобиокатализаторы на основе целлюлазы, иммобилизованной на наноструктурированных носителях, используются для каталитического гидролиза отходов биомассы, а также в пищевой промышленности и для защиты окружающей среды. Цель настоящего исследования — представить обзор научных разработок по иммобилизации целлюлазы на наноструктурированных носителях.

Методы. Проанализированы опубликованные за последние пять лет научные работы, касающиеся основных аспектов иммобилизации целлюлазы — фермента для переработки отходов целлюлозной биомассы — на наноструктурированных носителях. Рассмотрены методы иммобилизации целлюлазы, морфология наноструктурированных носителей, а также факторы, влияющие на активность ферментов и позволяющие достичь максимальной конверсии целлюлозосодержащих отходов растительного происхождения.

Результаты. Наноструктурированные носители обладают большой площадью поверхности, обеспечивая высокую эффективность иммобилизации, а также создают благоприятную среду для активизации целлюлазы и увеличения ее стабильности. Это позволяет создавать нанобиокатализаторы для эффективного превращения целлюлозного субстрата. Проведенный анализ последних тенденций показывает, что за последние пять лет в методах иммобилизации и составах носителей произошли положительные изменения. Описаны такие наноструктурированные носители, как слои графена, полимерные наночастицы, наногидрогели, нановолокна, кремнеземные наночастицы, иерархические пористые материалы и магнитные наночастицы.

Выводы. Магниторазделяемые носители повышают надежность биокатализатора и облегчают биокаталитические процессы. Использование магнитных наночастиц особенно выгодно ввиду их легкого отделения и возможности извлечения нанобиокатализатора для повторного использования.

Ключевые слова

целлюлаза, методы иммобилизации, наноструктурированные носители, переработка лигноцеллюлозной биомассы

Поступила: 24.10.2024
Доработана: 17.12.2024
Принята в печать: 18.02.2025

Для цитирования

Сульман А.М., Молчанов В.П., Балакшина Д.В., Гребенникова О.В., Матвеева В.Г. Новые наноструктурированные носители для иммобилизации целлюлаз. *Тонкие химические технологии*. 2025;20(2):119–136. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-2-119-136>

REVIEW ARTICLE

New nanostructured carriers for cellulase immobilization

Alexandrina M. Sulman✉, Vladimir P. Molchanov✉, Daria V. Balakshina, Olga V. Grebennikova, Valentina G. Matveeva

Tver State Technical University, Tver, 170026 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: A.M. Sulman, alexsulman@mail.ru; V.P. Molchanov, molchanov@science.tver.ru

Abstract

Objectives. Cellulase is a multienzyme complex that breaks down cellulose contained in plant cell walls. Cellulase consists of three types of enzymes: endoglucanase, exoglucanase, and β -glucosidase, each of which is involved in the destruction of certain chemical bonds in cellulose. Nanobiocatalysts based on cellulase immobilized on nanostructured carriers are used for catalytic hydrolysis of biomass waste, as well as in the food industry and for environmental protection. This article reviews scientific developments in the immobilization of cellulase on nanostructured carriers.

Methods. The article analyzes scientific papers published over the past five years that concerned the main aspects of immobilization of cellulase, an enzyme for processing cellulose biomass waste, on nanostructured carriers. The article examines methods of cellulase immobilization, the morphology of nanostructured carriers, and the factors affecting the enzyme activity and allowing one to achieve maximum conversion of cellulose-containing waste of plant origin.

Results. Nanostructured carriers have a large surface area, providing high immobilization efficiency, and also create a favorable environment for activating cellulase and increasing its stability. This allows one to create nanobiocatalysts for efficient conversion of cellulose substrate. The conducted analysis of the latest trends shows that positive changes have occurred in immobilization methods and carrier compositions over the past five years. The article describes such nanostructured carriers as graphene layers, polymer nanoparticles, nanohydrogels, nanofibers, silica nanoparticles, hierarchical porous materials, and magnetic nanoparticles.

Conclusions. Magnetically separable carriers increase the reliability of the biocatalyst and facilitate biocatalytic processes. The use of magnetic nanoparticles is especially advantageous due to their easy separation and the possibility of extracting the nanobiocatalyst for reuse.

Keywords

cellulase, immobilization methods, nanostructured carriers, processing of lignocellulosic biomass

Submitted: 24.10.2024

Revised: 17.12.2024

Accepted: 18.02.2025

For citation

Sulman A.M., Molchanov V.P., Balakshina D.V., Grebennikova O.V., Matveeva V.G. New nanostructured carriers for cellulase immobilization. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2025;20(2):119–136. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-2-119-136>

1. ВВЕДЕНИЕ

Дефицит традиционных видов топлива и тренд на постепенный отказ от их использования из-за экологических причин вызывают необходимость развития процессов переработки отходов растительного происхождения в биотопливо. Технология переработки лигноцеллюлозной биомассы в биотопливо включает множество стадий, и разложение целлюлозы до сбраживаемых сахаров (субстрат для производства биоэтанола) является наиболее важной из них [1]. Для обеспечения экологической безопасности при переработке лигноцеллюлозной биомассы следует максимально широко использовать биокаталитические процессы с участием ферментов, разлагающих целлюлозу до глюкозы [2–5]. Однако промышленное использование таких

ферментов ограничено ввиду их низкой термостабильности, наличия большого спектра примесей в ферментативных препаратах, сложности отделения ферментов от продуктов переработки и отсутствия возможности их повторного применения. Данные недостатки можно свести к минимуму или полностью устранить путем иммобилизации ферментов на различных носителях. Носители сохраняют вторичную и третичную структуру фермента и создают благоприятные условия для его взаимодействия с субстратом. Оптимальный носитель выбирают, опираясь на тип фермента и особенности технологического процесса [6–7].

Особое внимание исследователей привлекают процессы иммобилизации ферментов на наноструктурированных носителях с созданием нанобиокатализаторов [8–13]. К группе наноструктурированных

носителей относят материалы, содержащие элементы нанометрового размера (обычно от 1 до 100 нм), в том числе наночастицы (НЧ) различных форм, наностержни и нановолокна. В отличие от традиционных гранулированных носителей, наноструктурированные материалы минимизируют диффузионные ограничения массопереноса субстрата, а также обладают развитой площадью поверхности, что способствует эффективной иммобилизации ферментов, улучшению их расположения на поверхности и, соответственно, росту ферментативной активности [14, 15].

Настоящее исследование представляет собой обзор научных разработок по иммобилизации целлюлазы на наноструктурированных носителях. Целлюлаза — это мультиферментный комплекс, расщепляющий целлюлозу, содержащуюся в клеточных стенках растений. В состав целлюлазы входят ферменты трех видов: эндоглюканазы, экзоглюканазы и β -глюкозидазы, каждый из которых участвует в процессах разрушения определенных химических связей в целлюлозе [10, 16].

Лигноцеллюлозная биомасса содержит полисахариды (целлюлозу и гемицеллюлозу), а также ароматический полимер лигнин, присутствие которого подавляет гидролиз целлюлозы. Иммобилизация целлюлазы на наноструктурированных носителях, помимо стабилизации и возможности повторного использования биокатализатора, изменяет поверхностный заряд фермента, уменьшая его неспецифическое связывание с лигнином и усиливая сродство с целлюлозой [17, 18]. В большинстве случаев отходы лигноцеллюлозной биомассы сначала требуют делигнификации с помощью другого ферментативного катализатора — лакказы из *Trichoderma asperellum*, прежде чем целлюлаза сможет эффективно гидролизовать целлюлозу [19], либо реализуется совместная иммобилизация нескольких ферментов на одном носителе [20–22].

В данном обзоре обсуждаются публикации последних 5 лет, посвященные целлюлазе, иммобилизованной на наноструктурированных носителях. Особое внимание уделено методам иммобилизации целлюлазы, а также типам наноструктурированных носителей, в том числе магнитоотделяемым. Преимущества применения иммобилизованной целлюлазы описаны по данным анализа биокаталитических процессов переработки целлюлозосодержащей биомассы с получением сахаров.

2. СПОСОБЫ ИММОБИЛИЗАЦИИ ЦЕЛЛЮЛАЗЫ

Известные методы иммобилизации целлюлазы на наноструктурированных носителях не отличаются оригинальностью и включают адсорбцию,

инкапсуляцию, захват в полимерную матрицу, ковалентное присоединение и поперечную сшивку [23]. Наиболее распространенным методом является ковалентное связывание за счет образования химических связей между функциональными группами в молекуле целлюлазы и реакционноспособными группами на поверхности носителя. Благодаря прочным ковалентным связям иммобилизованная целлюлаза обладает хорошей стабильностью и возможностью многократного использования при сохранении достаточно высокой активности. Этот метод иммобилизации необходим в таких отраслях, где особенно важна стабильность целлюлазы и возможность ее повторного использования. В то же время, в производствах, где первостепенное значение имеют простота и экономическая эффективность, например, в мелкомасштабном сельском хозяйстве или пищевой промышленности, часто предпочтение отдается методам физической адсорбции, поперечного сшивания или захвата [24].

В конечном счете, при выборе метода иммобилизации целлюлазы следует руководствоваться конкретными требованиями по применению, а также разумным балансом между производительностью, стабильностью и стоимостью.

2.1. Адсорбция

Метод физической адсорбции использовался для иммобилизации целлюлазы на металлоорганических каркасах (metal-organic frameworks, MOFs) [25, 26], композитах на основе оксида железа и кислотно-активированных монтмориллонитов [27], многостенных углеродных нанотрубках (multiwalled carbon nanotubes, MWCNTs) [28]. Важными факторами для адсорбции являются высокая площадь поверхности, подходящий размер пор носителя, противоположные суммарные заряды фермента и носителя [29].

В работе [30] показано, что предварительная обработка лигноцеллюлозной биомассы ионными жидкостями облегчает ее гидролиз, однако, ионные жидкости могут разрушать фермент. Чжоу и соавт. [25] изучали устойчивость к ионным жидкостям нанобиокатализаторов на основе нескольких MOF (с различными металлами) и физически адсорбированной целлюлазы. Авторами [26] было обнаружено, что наиболее эффективным способом защиты иммобилизованной целлюлазы от негативного влияния ионных жидкостей на ферментативную активность или способом уменьшения десорбции является модификация поверхности носителя до адсорбции. Обработка поверхности цеолитными имидазолатными каркасными соединениями (zeolitic imidazolate frameworks, ZIF-8, т.е. MOF, которые состоят из Zn^{2+}

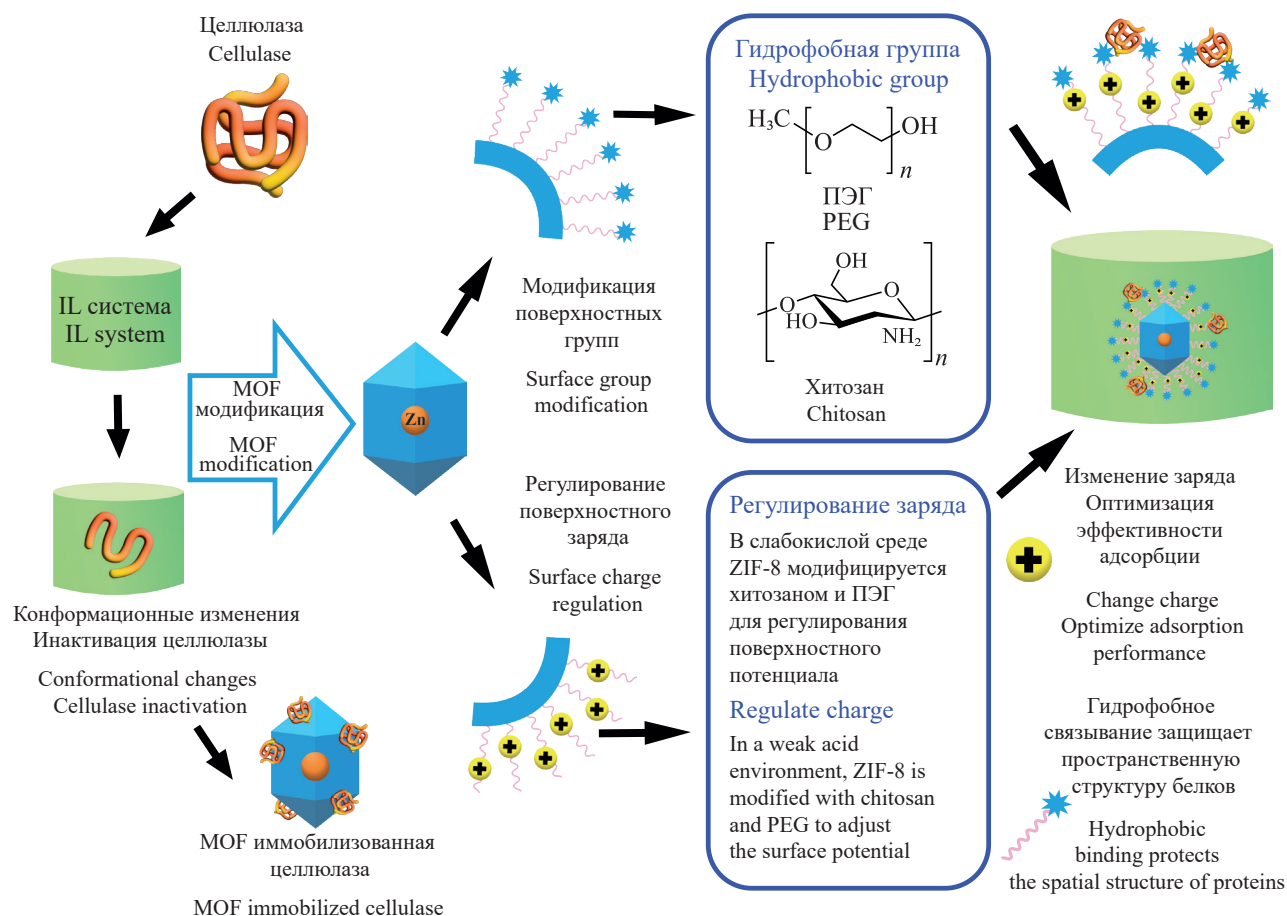


Рис. 1. Функциональная модификация ZIF-8 (модификация поверхностных групп/регулирование поверхностного заряда) и ее влияние на иммобилизованную целлюлазу (защита пространственной структуры фермента) [26]. ПЭГ — полиэтиленгликоль; IL — ionic liquid; MOF — metal-organic frameworks

Fig. 1. Functional modification of ZIF-8 (modification of surface groups/regulation of surface charge) and its effect on immobilized cellulase (protection of the spatial structure of the enzyme) [26]. PEG is polyethylene glycol; IL system is ionic liquid system; MOF are metal-organic frameworks

и 2-метилимидазольных лигандов), изменяющими заряд (например, хитозаном), или макромолекулами, изменяющими гидрофобность (такими как полиэтиленгликоль), позволяет уменьшить десорбцию фермента (рис. 1).

Модификация Zr-содержащих MOF UiO-66¹ аминогруппами увеличивает содержание фермента на носителе (с 220 до 350 мг/г) за счет формирования на поверхности носителя дополнительных «якорей» (NH₂-групп) [31].

В некоторых работах было показано, что возможна модификация биокатализатора и после адсорбции ферментов. Адсорбция целлюлазы на углеродных нанотрубках с последующей обработкой альгинатом натрия обеспечивает повышенную стабильность биокатализатора [28]. При этом постепенное снижение

активности с каждым реакционным циклом (после 7 циклов повторного гидролиза карбоксиметилцеллюлозы активность иммобилизованной целлюлазы остается на уровне 71.5%) вызвано слабыми нековалентными взаимодействиями между целлюлазой и носителем (MWCNTs). После 30-дневного хранения иммобилизованной и растворимой целлюлазы активность фермента остается на уровне 71.2 и 56.8% от первоначальной активности соответственно. Таким образом, стабильность целлюлазы при хранении незначительно повышается после иммобилизации, что считается важным условием для ее промышленного применения. Оригинальный метод иммобилизации целлюлазы был предложен Чжу и соавторами. Они адсорбировали фермент на НЧ Fe₃O₄+C за счет электростатических

¹ UiO – Universitetet i Oslo, норвеж. [UiO is University of Oslo (Norwegian—Universitetet i Oslo).]

взаимодействий, а затем покрывали эти НЧ тонким слоем осажденного кремнезема, который усиливал адсорбцию целлюлазы (содержание фермента на носителе достигало 200 мг/г) и при этом сохранял ее ферментативные функции [32].

Модификация или функционализация носителя часто позволяет получать эффективные биокатализаторы путем адсорбции целлюлазы. В случае модификации после адсорбции нанесенный наружный слой должен быть достаточно пористым или набухшим, чтобы обеспечить контакт целлюлазы с целлюлозным субстратом. Возможные недостатки метода адсорбции — это относительно низкая эффективность иммобилизации и возможность десорбции фермента в ходе реакции, приводящей к загрязнению конечного продукта.

2.2. Захват / инкапсуляция

Захват — это метод необратимой иммобилизации, при котором целлюлаза удерживается в пористой матрице или полимерной сетке без образования прямых связей с материалом носителя. Этот метод дает возможность двигаться в порах только молекулам субстратов и продуктов, предотвращая вымывание фермента из биокатализатора. Следовательно, подходящий размер пор имеет решающее значение для выбора носителя. Захват может повысить стабильность фермента, уменьшить его вымывание и защитить фермент от неблагоприятных воздействий реакционной среды, предотвращая таким образом дезактивацию целлюлазы. В отличие от захвата, при инкапсуляции фермент отделен от реакционной среды проницаемым и пористым органическим/неорганическим полимером. Создание микросреды путем инкапсуляции защищает молекулы фермента от неблагоприятных условий, которые обычно наблюдаются в лигноцеллюлозных гидролизатах из-за ингибирующих агентов [23, 24, 33].

В исследовании [34] для иммобилизации нескольких ферментов, включая целлюлазу, были использованы Zr-содержащие MOF UiO-66 с различными мезопорами (6.46, 7.55, 10.80 нм). Обнаружено, что с использованием UiO-66 с размером пор 6.46 нм достигалась максимальная адсорбция фермента, которая для целлюлазы составила 203.9 мг/г без ущерба для структуры фермента. Авторы отметили, что стабильность иммобилизованного фермента целлюлаза+UiO-66 была значительно повышена благодаря оптимальному соотношению размера пор материала-носителя и размера молекулы фермента. Стоит

отметить, что молекула целлюлазы имеет эллипсоидальную форму с диаметром 4–6.5 нм и длиной 18–21.5 нм², поэтому поры соответствующих размеров обеспечивают более эффективную иммобилизацию. В работе [35] авторы показали, что добавление мезопор размером 4.6 нм в микропористый UiO-66 позволило прочно удерживать целлюлазу на носителе и повысило стабильность иммобилизованной целлюлазы. В частности, результаты показали, что носитель UiO-66 обеспечил высокую эффективность иммобилизации целлюлазы (265 мг/г), а остаточная ферментативная активность составила около 83% после 6 циклов. Анализ уравнения Михаэлиса–Ментен показал, что константа Михаэлиса (13.355 мг/мл) и максимальная скорость (1.311 мг/(мл·мин)) иммобилизованной целлюлазы были выше, чем у растворимого фермента (14.525 мг/мл и 0.732 мг/(мл·мин) соответственно).

Мезопористые MOF на основе Zn также использовались для инкапсуляции целлюлазы путем одновременного осаждения фермента и предшественников MOF [36]. Это способствовало увеличению содержания иммобилизованного фермента до 350 мг/г и улучшению массопереноса за счет возникновения структурных дефектов при образовании крупных пор MOF. Инкапсулированная целлюлаза сохранила 77% первоначальной активности после четырех циклов.

Самосборка хитозана вокруг целлюлазы путем высаливания из смешанного раствора [30] позволила сформировать наногибрид, который был нанесен на альгинатные шарики. Полученный нанобиокатализатор продемонстрировал повышенную стабильность и эффективность при гидролизе жмыха сахарного тростника. Значение константы Михаэлиса увеличилось на 3% для иммобилизованного наногбрида по сравнению с нативной целлюлазой (11.9 и 11.5 мг/мл соответственно). Это могло произойти из-за того, что альгинатная матрица образует барьер, ограничивающий доступ фермента к субстрату. Значение максимальной скорости для иммобилизованного наногбрида снизилось по сравнению с растворимой целлюлазой (1.1 и 1.2 mM/мин соответственно) из-за градиента концентрации, создаваемого наногбридом внутри альгинатных шариков и приводящего к замедлению скорости гидролиза. Небольшое снижение максимальной скорости для иммобилизованного наногбрида показало, что карбоксиметилцеллюлоза способна диффундировать в альгинатные гранулы благодаря своей водорастворимости.

² Worldwide Protein Data Bank, <https://www.rcsb.org/#Category-analyze>. Дата обращения 17.02.2025 г. / Accessed February 17, 2025.

Наиболее важным преимуществом иммобилизации фермента методом захвата/инкапсуляции является его высокая надежность, хотя такие недостатки, как сопутствующая адсорбция и потеря целостности структуры могут свести к минимуму его привлекательность. Кроме того, как и при физической адсорбции, метод захвата/инкапсуляции целлюлазы эффективен только в том случае, если доступ к ферменту в наноматериале не затруднен.

2.3. Ковалентное присоединение

Ковалентное присоединение часто является более предпочтительным, поскольку обеспечивает повышенную стабильность фермента, однако требует функционализации носителя, если он изначально не содержит функциональные группы [37–38]. Кроме того, для сохранения конформации фермента необходим подходящий связывающий агент. Наиболее часто используемым бифункциональным связывающим агентом является глутаровый диальдегид, который взаимодействует с аминокислотными боковыми остатками аминокислот и NH_2 -группами носителя и не требует присутствия какого-либо катализатора [39]. Несмотря на то, что длина молекулы глутарового диальдегида составляет 0.75 нм [40], этого достаточно для предотвращения неспецифической адсорбции фермента. Были исследованы также связывающие агенты с более длинными молекулами, такие как тетрадекандиовая и докозандиовая дикарбоновые кислоты с приблизительной длиной цепи 1.4 и 2.2 нм, соответственно, но взаимодействие концевых карбоксильных групп с аминокислотными группами носителя (с образованием пептидной связи) требует повышенной температуры или/и присутствия катализатора [41, 42]. В случае носителей, таких как оксид графена, с карбоксильными группами на поверхности, связывающие агенты (дикарбоновые кислоты) вначале активируются карбодиимидом с последующим взаимодействием с *N*-гидроксисукцинимидом, создавая таким образом функциональную группу для присоединения фермента [43].

Целлюлаза, ковалентно иммобилизованная с использованием глутарового диальдегида на аминокислотифицированных магнитных наночастицах (MNCH) Fe_3O_4 , покрытых диоксидом кремния ($\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{SiO}_2$), показала активность, равную 3341 ЕА/г, в гидролизе карбоксиметилцеллюлозы, что составило 83.5% от активности нативного фермента [44]. Константа Михаэлиса и значение максимальной скорости для иммобилизованной и растворимой целлюлазы составили 0.0125 и 0.015 мг/мл, 5.0 и 0.833 ммоль/мин соответственно, что указывает

на незначительное снижение сродства к субстрату и каталитической эффективности иммобилизованной целлюлазы. Исследование стабильности иммобилизованного фермента в пяти повторных циклах показало сохранение 44% первоначальной активности. Иммобилизованную целлюлазу использовали для ферментативного осахаривания предварительно обработанной древесины тополя [44], при этом максимальная конверсия ферментативного осахаривания (при 50°C и pH 4.5) составляла 38.4% в течение 72 ч.

Направленная функционализация носителя может иметь решающее значение для эффективного ковалентного присоединения фермента. В работе [45] авторы приготовили оксид графена в качестве носителя для иммобилизации целлюлазы путем ковалентного связывания. Оксид графена активировали путем этерификации эфиром этилсульфонанилина *p*- β -серной кислоты в качестве гидрофобного спейсера. Полученный комплекс был модифицирован путем диазотирования кислоты, а затем на нем была ковалентно иммобилизована целлюлаза. По сравнению с растворимой целлюлазой термическая и эксплуатационная стабильность иммобилизованной целлюлазы была значительно улучшена. При 50°C период полуинактивации иммобилизованной целлюлазы (533 мин) был в шесть раз выше, чем у растворимой целлюлазы (89 мин). Кроме того, сродство между иммобилизованной целлюлазой и субстратом (2.19 г/л) было более благоприятным, чем у растворимой целлюлазы (3.84 г/л). Это позволяет предположить, что иммобилизованная целлюлаза обладает более высокой каталитической эффективностью.

Следует отметить, что надежности ковалентного присоединения целлюлазы препятствует сложная процедура функционализации, что существенно снижает привлекательность данного метода.

Ковалентно иммобилизованные и каталитически активные ферменты на частицах микрогелей могут быть получены с помощью реакционноспособных групп остатков аминокислот (например, аминокислот из остатков лизина, тирозина, серина, цистеина и карбоновой группы из аспарагиновой или глутаминовой кислот) и реакционноспособных групп в микрогелях (например, эпоксида, сложных эфиров *N*-гидроксисукцинимидов и малеимидов). Основной проблемой иммобилизации является наличие идентичных реакционноспособных групп в составе целевого фермента (например, несколько доступных растворителю остатков лизина на поверхности целлюлазы). В этом случае происходит многоточечная иммобилизация, которая может снизить гибкость структуры фермента и, возможно,

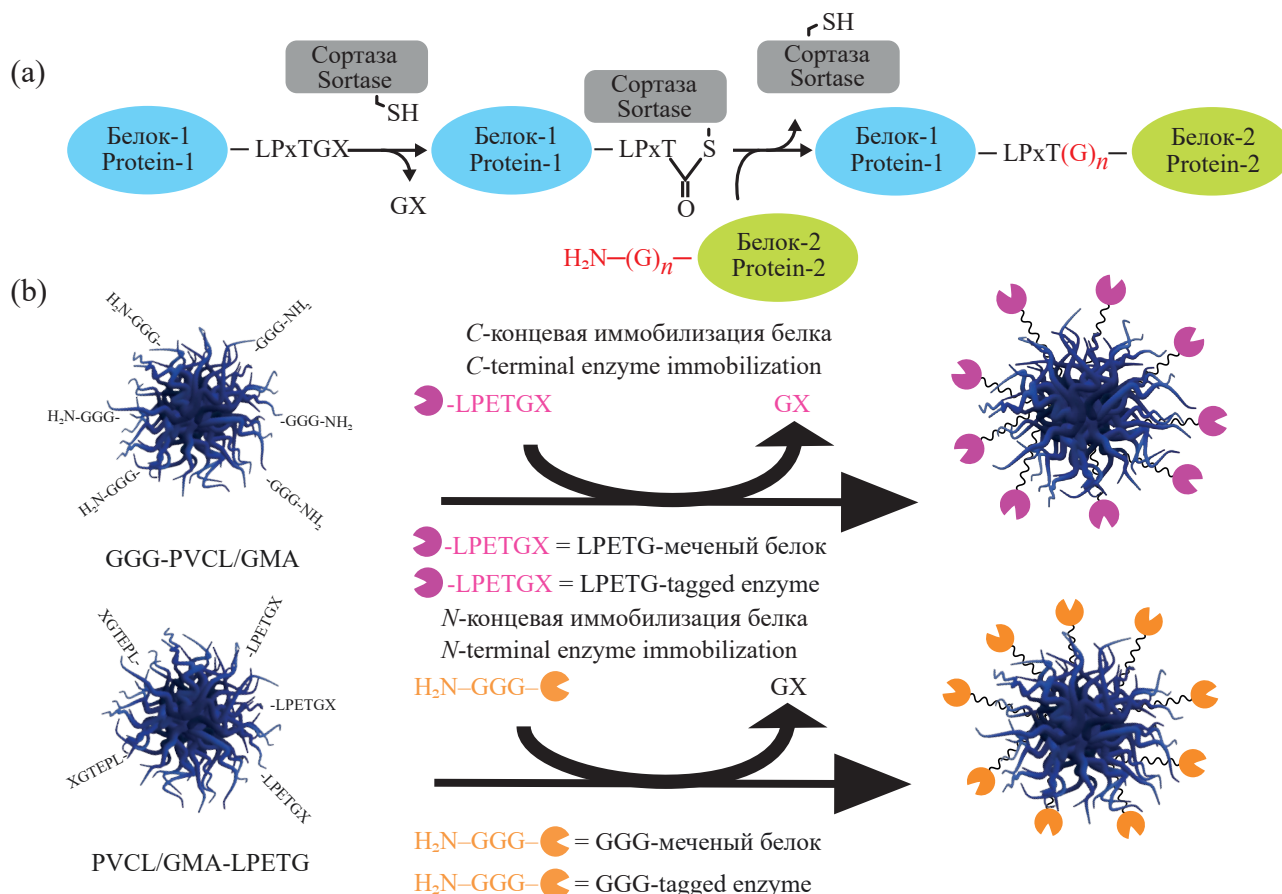


Рис. 2. (а) Катализируемая сортазой конъюгация белок-белок с использованием LPETG-меченых и GGG-меченых белков в качестве субстратов. (б) Показаны оба варианта конъюгации (*N*- и *C*-концевая) для подтверждения эффективности носителя на основе микрогеля для иммобилизации ферментов: *C*-концевая иммобилизация (сверху); *N*-концевая иммобилизация (снизу) [46]

Fig. 2. (a) Sortase-catalyzed protein-protein conjugation using LPETG-labeled and GGG-labeled proteins as substrates. (b) Both conjugation variants (*N*- and *C*-terminal) are shown to confirm the effectiveness of a microgel-based carrier for enzyme immobilization: *C*-terminal immobilization (top); *N*-terminal immobilization (bottom) [46]

его каталитическую активность. Авторы [46] предлагают стратегию ориентированной односточной сайт-специфичной ковалентной иммобилизации фермента в микрогеле. Легирование с помощью сортазы (транспептидазы) является, по мнению авторов, высокоселективным инструментом для конъюгации пептидов или белков [47]. Сортаза А из стафилококка золотистого *Staphylococcus aureus* распознает аминокислотную последовательность LPETG в белке и образует реакционноспособный тиоэфирный промежуточный продукт «сортаза А – белок» (рис. 2а), который впоследствии расщепляется нуклеофилом (например, аминогруппой *N*-концевой олигоглициновой метки в другом белке). В результате образуется стабильная амидная связь и высвобождается сортаза А [46]. В рамках данной работы авторы усовершенствовали принцип синтеза пептидов в каталитических микрогелях и, таким образом, создали универсальную платформу для иммобилизации

ферментов на микрогелях из поли(*N*-винилкапролактама)/глицидилметакрилата (poly(*N*-vinylcaprolactam)/glycidyl methacrylate, PVCL/GMA).

Для обеспечения возможности конъюгации ферментов с использованием обоих вариантов (*N*- или *C*-концевая иммобилизация) используются два подхода к иммобилизации. *C*-концевые ферменты, меченные LPETG, иммобилизуются путем связывания с H₂N-GGG-PVCL/GMA, в то время как *N*-концевые ферменты, меченные GGG, легируют микрогелями PVCL/GMA-LPETG-COOH (рис. 2б). Для тестирования ковалентной иммобилизации были выбраны биотехнологически значимые ферменты, в числе которых была и целлюлаза A2M2 (*N*-концевой фермент).

Из представленных примеров видно, что возможным недостатком ковалентного присоединения целлюлазы является сложность химической модификации носителя и/или фермента.

2.4. Поперечная «сшивка»

Поперечная «сшивка» ферментов в агрегаты (CLEA) дает возможность осуществлять их иммобилизацию без использования носителей. Такое сшивание может быть достигнуто взаимодействием с глутаровым альдегидом [48]. Было обнаружено, что активность сшитых ферментных агрегатов зависит от типа сшивающего агента, который может влиять на плотность CLEA [49].

Если сшитые агрегаты целлюлаз, полученные путем осаждения, объединяются с МНЧ, то появляется дополнительное преимущество, заключающееся в простоте манипулирования магнитным нанобиокатализатором [50].

Оригинальный способ получения мультиферментных гибридных наноагрегатов (ECG-NFs) был реализован Ханом и соавторами [51] путем поперечной «сшивки» трех ферментов целлюлазного комплекса — целлобиогидролазы (cellobiohydrolase, CBH), эндоглюканазы (endoglucanase, EG) и β -глюкозидазы (β -glucosidase, BG). Для «сшивки» использовались рекомбинантные ферменты EG-Linker-ELP (elastin-like polypeptide)-His₆ (EGLEH), CBH-Linker-ELP-His₆ (CBHLEH) и Glu-Linker-ELP-His₆ (GLEH).

Процессы поперечной «сшивки» ферментов и катализируемой ими реакции гидролиза целлюлозы до глюкозы показаны на рис. 3. Предполагается, что образование гибридных наноагрегатов в основном состоит из двух основных этапов [52]. На первом этапе («зарождения») GLEH, CBHLEH и EGLEH связываются с Cu²⁺, образуя комплексное соединение, и начинают появляться кристаллы фосфата меди. На втором этапе («роста») аминокислоты GLEH, CBHLEH и EGLEH объединяются с Cu²⁺ посредством координационной реакции ионов белка и Cu²⁺ с образованием нанокристаллов, которые могут обеспечивать центры связывания для GLEH, CBHLEH и EGLEH в процессе роста. Непрерывный рост НЧ приводит к получению полноценных наноагрегатов. В этом случае пространственная структура ферментных агрегатов является ключом к успешному катализу. Созданная система мультиферментных гибридных наноагрегатов использовалась для однократного каскадного превращения целлюлозы в глюкозу. По сравнению с нативной мультиферментной системой наноагрегаты ECG-NFs показали лучшую физическую стабильность, термостабильность и стабильность при хранении. Более того,

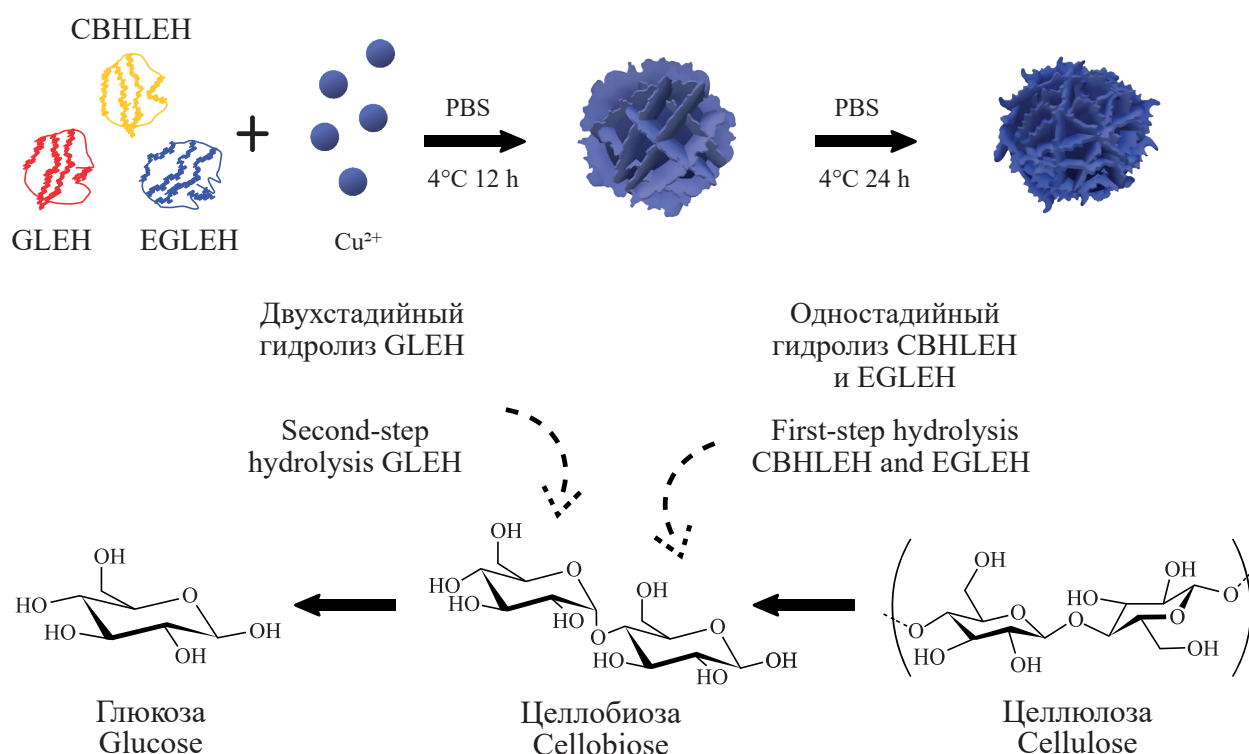


Рис. 3. Схема механизма образования ECG-NFs и функционального механизма действия целлюлазы. PBS — полибутилен сукцинат [51]

Fig. 3. Diagram of the ECG-NF formation and the functional cellulase action mechanisms. PBS is polybutylene succinate [51]

ферментативная активность ECG-NFs сохранилась на уровне 61.59% после восьми повторных реакционных циклов. Значения кинетических констант иммобилизованного и нативного ферментов (константа Михаэлиса 9.33 и 9.54 г/л, максимальная скорость 0.0056 и 0.0048 г/(л·мин) соответственно) также указывают на то, что родство и активность целлюлазы возросли после совместной иммобилизации. Общая ферментативная активность ECG-NFs увеличилась в 1.12 раза по сравнению с нативным ферментом в процессе превращения микрокристаллической целлюлозы в глюкозу. Таким образом, ожидается, что эффект совместной иммобилизации нескольких ферментов будет успешно использован и в условиях промышленного производства.

Возможный недостаток этого метода иммобилизации заключается в снижении активности из-за ограничения доступа к активному центру в том случае, если поперечно сшитые агрегаты окажутся слишком плотными.

3. ТИПЫ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ НОСИТЕЛЕЙ

Основными наноструктурированными носителями, используемыми для иммобилизации целлюлазы, являются нанопористые материалы (MOF, биоугли, пористый диоксид кремния), наногидрогели, полимерные НЧ и МНЧ [10]. Большая часть этих носителей в течение многих лет использовалась для иммобилизации ферментов, но за последние пять лет произошли существенные технологические изменения в производстве или модификации этих наноматериалов для повышения эффективности процессов иммобилизации и улучшения характеристик нанобиокатализаторов, создаваемых на их основе.

3.1. Наноразмерные пористые материалы

В работе [53] авторы предложили совместную иммобилизацию β -глюкозидазы и целлюлазы путем адсорбции на складчатых мезопористых НЧ кремнезема с иерархической структурой открытых пор, имеющих меньшее (wrinkled silica nanoparticles, WSN) и большее (WSN synthesized by using pentanol, WSN-p) расстояние между складками. Полученные результаты показали, что лучшим биокатализатором является тот, который получают путем одновременной иммобилизации β -глюкозидазы и целлюлазы на WSN-p расстоянии. В этом случае доля адсорбированных ферментов достигает 20%, что соответствует их содержанию на уровне 100 мг/г носителя. В ходе проведенного тестирования в реакции гидролиза

целлюлозы, выделенной из листьев эриobotрии японской (*Eriobotrya japonica*), биокатализатор продемонстрировал конверсию 82% и активность 72 мкмоль/(мин·г). При этом биокатализатор сохранил 83% первоначальной активности после 9 циклов повторного использования. Кроме того, он обладал лучшей, чем смесь растворимых ферментов, стабильностью в широком диапазоне температур, сохраняя 72% от значения максимальной конверсии при температуре до 90°C.

Сравнение мезопористых кремнеземов (mesoporous silica, MS) со средними размерами пор 17.6 и 3.8 нм (MS-17.6 и MS-3.8 соответственно) показало, что более крупные поры, размеры которых сходны с размером длинной оси молекулы целлюлазы, обеспечивают более высокую эффективность иммобилизации: величина адсорбции для MS-17.6 составила 410 мг/г, а для MS-3.8 — 315 мг/г [54]. С другой стороны, поры носителя диаметром 3.8 нм, близкие к размеру короткой оси молекулы целлюлазы, обеспечивают более высокую активность (до 67% от активности нативного фермента при 60°C) по сравнению с целлюлазой на MS-17.6, которая после иммобилизации сохранила только 26.6% от активности нативного фермента при тех же условиях. Авторы высказали предположение, что в случае, когда средний размер пор носителя соответствует коротким осям молекул фермента, иммобилизованная целлюлаза сохраняет активные участки и демонстрирует наивысшую активность. А в случае носителя MS-17.6 молекулы фермента проникают внутрь пор, создавая плотную и упорядоченную структуру, которая, вероятно, препятствует конформационной гибкости целлюлазы, необходимой в процессе взаимодействия между целлюлазой и субстратом.

3.2. Наногели

Зарей с соавт. [55] предложил простой двухэтапный подход к изготовлению проводящего наногидрогеля, состоящего из поли- ϵ -капролактона и катионной макромолекулы оксида фосфина. Для этого методом электропрядения синтезируется катионный наногидрогель в виде волокон диаметром около 469 нм с последующей *in situ* полимеризацией полианилиновых наностержней. Полученный наногидрогель использовали для иммобилизации целлюлазы, активность которой исследовалась в реакции гидролиза карбоксиметилцеллюлозы. Высокая эффективность иммобилизации (96%) наблюдалась после оптимизации таких параметров, как pH, температура, продолжительность обработки и концентрация фермента в смеси. Иммобилизованный фермент сохранил почти 90%

своей первоначальной активности после четырех недель хранения и 73% от первоначальной активности после 9 циклов повторного использования. Кинетические параметры (константа Михаэлиса и максимальная скорость) показали значения 2.9 г/л и 7.6 г/(л·мин) для иммобилизованной целлюлазы и 1.5 г/л и 6.8 г/(л·мин) для нативного фермента соответственно. Увеличение значения константы Михаэлиса после иммобилизации указывает на то, что реакция достигает максимальной каталитической эффективности при несколько более высоких концентрациях субстрата. Это может быть связано с ограничением доступа субстрата к активному центру фермента и/или изменением конформации фермента и снижением возможности образования фермент-субстратного комплекса. Увеличение значения максимальной скорости для иммобилизованной целлюлазы по сравнению с нативным ферментом может быть обусловлено повышенной стабильностью фермента после иммобилизации.

В исследовании [56] созданы эффективные наногидрогель-ферментные системы с превосходной стабильностью и активностью для практического использования целлюлазы в гидролизе лигноцеллюлозной биомассы, а также представлена стратегия синтеза новых трехмерных гидрогелей из карбоксиметилцеллюлозных сополимеров 2-акриламида-2-метилпропансульфоната и акриламида. Нанолиты оксида графена использовались в качестве наполнителя и сшивающего вещества, создающего водородные связи между полимерными цепями для получения трехмерных сетей. Было изучено влияние содержания оксида графена на эффективность синтезированных структур при конъюгации с модельным ферментом — целлюлазой. Иммобилизация целлюлазы в гидрогелях, армированных оксидом графена, привела к заметному сохранению (на уровне 60%) его максимальной активности при температуре 90°C, а также к значительному повышению его удельной активности и стабильности при хранении. По сравнению с растворимой целлюлазой, иммобилизованный фермент, содержащий гидрогели с оксидом графена, показал заметное (на 154.8%) увеличение конверсии жома сахарной свеклы, обработанного щелочью, в то время как исходный гидрогель с целлюлазой показал увеличение только на 66.7% при тех же условиях.

В работе [22] был получен эффективный иммобилизованный бифункциональный ферментативный комплекс целлюлаза/ксилаза на гидрогелевом носителе с повышенной стабильностью и активностью, который в дальнейшем был использован для гидролиза лигноцеллюлозной биомассы. Исходный гидрогель (SA-CH) синтезирован методом радикальной полимеризации растворов хитозана (chitosan, CH)

и альгината натрия (sodium alginate, SA) в присутствии сшивающего агента и акриловых мономеров. Гидрогелевый наноноситель (SA-CH/NCs) синтезировали добавлением наноцеллюлозы (nanocellulose, NCs) к SA-CH. Активность и стабильность нативных целлюлазы и ксиланазы и иммобилизованных биферментных комплексов (PersiCelXyn1+SA-CH и PersiCelXyn1+SA-CH/NCs) была исследована в гидролизе свекловичного жома с получением гидролизата, содержащего сбраживаемый сахар и являющегося субстратом для производства молочной кислоты. Установлено, что значение константы Михаэлиса для нативных ферментов и комплексов PersiCelXyn1+SA-CH и PersiCelXyn1+SA-CH/NCs составляет 2.84, 0.89 и 0.58 мг/мл соответственно. Различные значения продемонстрировали различное сродство ферментов к субстрату. Во время процесса иммобилизации конформация фермента может измениться, а различные диффузионные эффекты и пространственные препятствия могут изменить микроокружение фермента, что влияет на его сродство к субстрату после иммобилизации. Снижение константы Михаэлиса для иммобилизованных ферментов по сравнению с их растворимой формой свидетельствует об увеличении сродства к субстрату после иммобилизации. Такое снижение было более выраженным в случае гидрогеля PersiCelXyn1+SA-CH/NCs по сравнению с PersiCelXyn1+SA-CH. Возможно, присутствие наноцеллюлозы в матрице этого гидрогеля вызвало более интенсивное взаимодействие субстрата с ферментом, что в свою очередь привело к увеличению сродства фермента к его субстрату. Значения максимальной скорости для PersiCelXyn1+SA-CH и PersiCelXyn1+SA-CH/NCs составили 74.19 и 103.79 мкмоль/(мг·мин) соответственно, в то время как для нативной формы это значение находилось на уровне 58.70 мкмоль/(мг·мин). Поскольку параметр максимальной скорости представляет собой скорость ферментативной реакции при насыщающих концентрациях субстрата, его более высокие значения для иммобилизованных ферментов указывают на то, что при насыщении субстратом они достигают более высокой скорости, чем растворимый фермент. Таким образом, добавление NCs к гидрогелевой сетке позволило получить модифицированный гибридный наноноситель для иммобилизации биферментных комплексов с повышенной удельной активностью по сравнению с исходным гидрогелем и, в конечном итоге, повысить каталитическую активность иммобилизованного фермента.

3.3. Полимерные частицы

Полимерные НЧ могут быть полезны для поверхностного ковалентного присоединения ферментов

при наличии в полимерной структуре необходимых функциональных групп. В работе [57] полимерные НЧ были получены из сшитого сополимера стирола и малеинового ангидрида методом осаждающей полимеризации без стабилизатора с последующим ковалентным присоединением целлюлазы через ангидридные группы.

Самоорганизующиеся мицеллы полимера поли(стирол)-*b*-поли(стирол-*alt*-малеиновый ангидрид), модифицированного нитрилотриуксусной кислотой (nitrilotriacetic acid, NTA), дальнейшая модификация которых ионами Ni^{2+} дала возможность присоединения бактериальной His₆-целлюлазы, были успешно использованы для получения НЧ типа ядро-оболочка с молекулами целлюлазы во внешнем слое (рис. 4) [58].

Авторами [58] было показано, что целлюлаза, иммобилизованная на полимерных НЧ, после инкубации в течение 24 ч продуцировала примерно в два раза больше редуцирующего сахара (50 мг/л),

чем растворимый фермент (30 мг/л). Была также протестирована стабильность иммобилизованной целлюлазы и установлено, что после двухнедельного хранения при 48°C или хранения в течение 48 ч при комнатной температуре активность иммобилизованной целлюлазы не претерпела существенных изменений. Активность и стабильность иммобилизованного фермента авторы объясняют специфической ориентацией белков на поверхности НЧ и в активных центрах, а также более эффективным воздействием иммобилизованного фермента на субстрат.

3.4. Магнитные наноструктурированные носители

Магниточувствительные наноструктурированные носители обычно основаны на МНЧ. Использование МНЧ для разработки нанобиокатализаторов в последние годы стремительно активизировалось

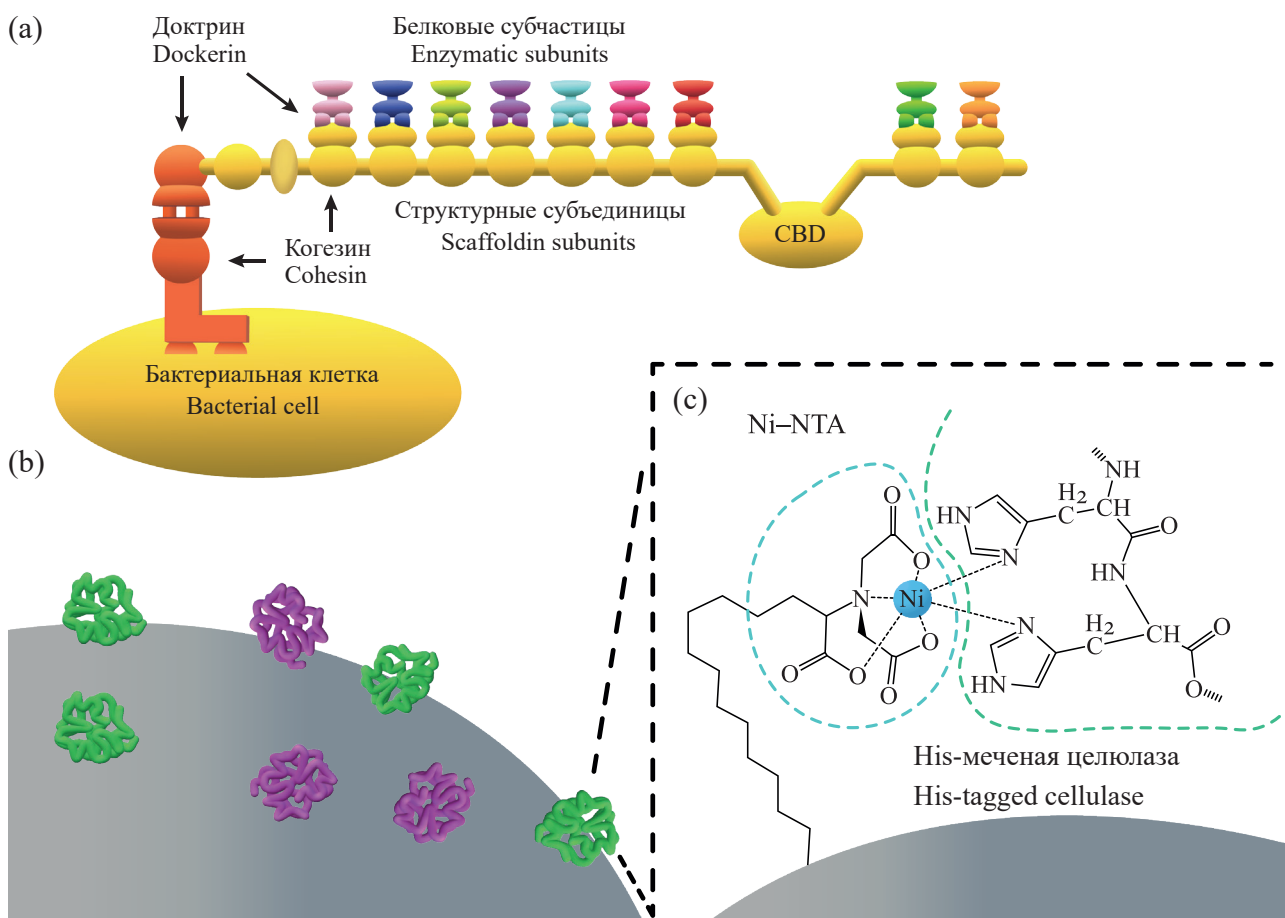


Рис. 4. (а) Структурная организация целлюлосомы в клетках бактерии *Clostridium thermocellum*, (б) функционализированные Ni-NTA мицеллы для иммобилизации целлюлазы и (с) взаимодействие Ni-NTA с молекулами целлюлазы, меченными His₆ [58]

Fig. 4. (a) Structural organization of the cellulosome in *Clostridium thermocellum* cells, (b) functionalized Ni-NTA micelles for cellulase immobilization, and (c) the interaction of Ni-NTA with cellulase molecules tagged with His₆ [58]

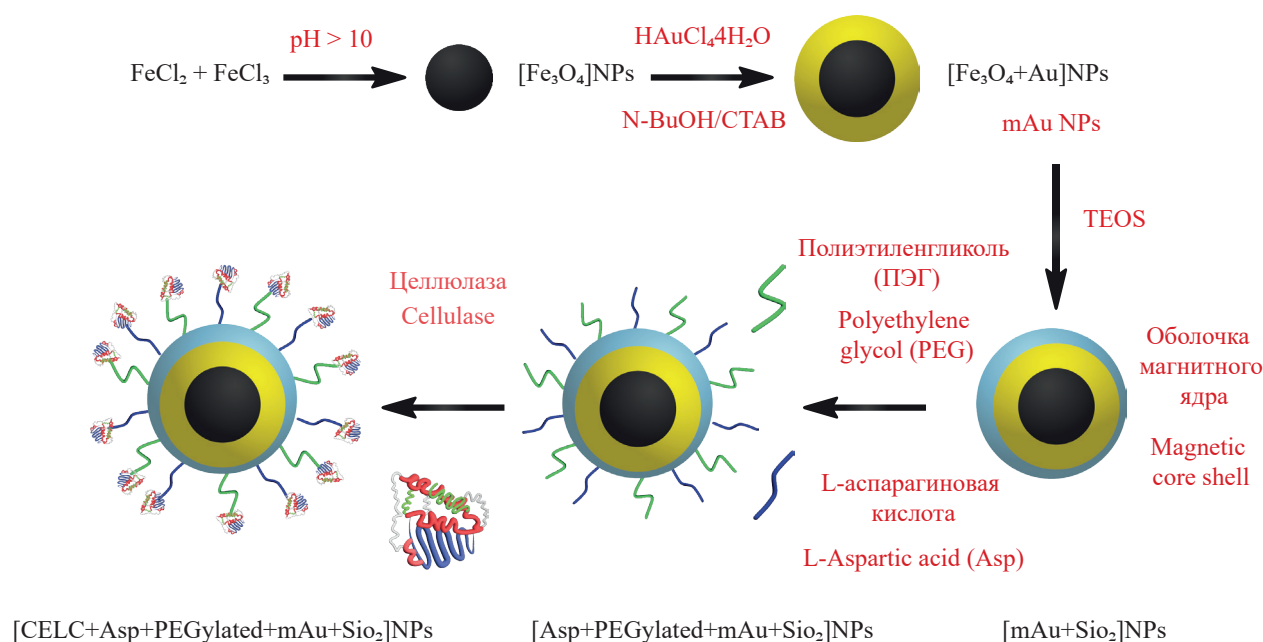


Рис. 5. Синтез МНЧ золота типа ядро-оболочка в качестве нового наноносителя и иммобилизации на ней целлюлазы с получением биокатализаторов [77]

Fig. 5. Synthesis of core-shell gold magnetic nanoparticles (MNP) as a new nanocarrier and the immobilization of cellulase on it to obtain biocatalysts [77]

благодаря простоте магнитного отделения, которое позволяет многократно использовать нанобиокатализаторы и делает процессы с их участием более надежными, а также экономически и экологически выгодными. МНЧ (чаще всего, НЧ оксида железа) обычно предварительно функционализируют для обеспечения возможности присоединения фермента. С этой целью МНЧ покрывают либо диоксидом кремния с последующим присоединением функциональных аминогрупп [44, 59–68], либо полимерами, содержащими реакционноспособные группы, (например, хитозаном или другими функциональными полимерами) [69–75]. Добавление ионов металлов (например, меди) к аминифункционизированным МНЧ позволяет улучшить иммобилизацию целлюлазы благодаря ее сродству к металлу [76]. При оптимальных рабочих условиях (соотношение Cu/МНЧ = 1, соотношение целлюлаза/МНЧ = 0.11, pH 6) относительная активность и содержание иммобилизованного фермента на МНЧ составили 91% и 164 мг/г соответственно. Показано [76], что иммобилизованная целлюлаза, протестированная в реакции гидролиза карбоксиметилцеллюлозы, взятой в концентрации 1%, демонстрирует большую стабильность, чем растворимый фермент. Кроме того, иммобилизованный фермент сохранил 73% от своей первоначальной активности после пяти циклов использования.

Для лучшей защиты МНЧ из оксида железа Пуракбар и соавт. [77] сформировали вокруг МНЧ сначала золотую оболочку, а затем кремнеземную оболочку с последующей функционализацией при помощи полиэтиленгликоля и L-аспарагиновой кислоты для ковалентного присоединения целлюлазы (рис. 5). Ковалентное связывание фермента было подтверждено с помощью инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье. Эффективность связывания составила 84%, что было определено методом Брэдфорда. В процессе гидролиза фильтровальной бумаги иммобилизованная целлюлаза показала 88% от активности нативного фермента и сохранила 73% своей первоначальной каталитической активности через 9 ч (при этом ее активность составляла 0.78 ммоль/мл) [77].

Другой способ синтеза магнитного нанобиокатализатора [78, 79] предусматривает, что МНЧ внедряются в пористые или полимерные материалы. Так, например, в работе [79] в качестве пористого материала использовали мезопористый оксид кремния SBA-15 с диаметром пор 7–9 нм, внутри которых были сформированы МНЧ Fe₃O₄. Иммобилизация целлюлазы проводилась методом адсорбции при pH 4.8, температуре 4°C в течение 24 ч. В гидролизе целлюлозы в присутствии иммобилизованной целлюлазы был достигнут выход глюкозы на уровне 86.2%.

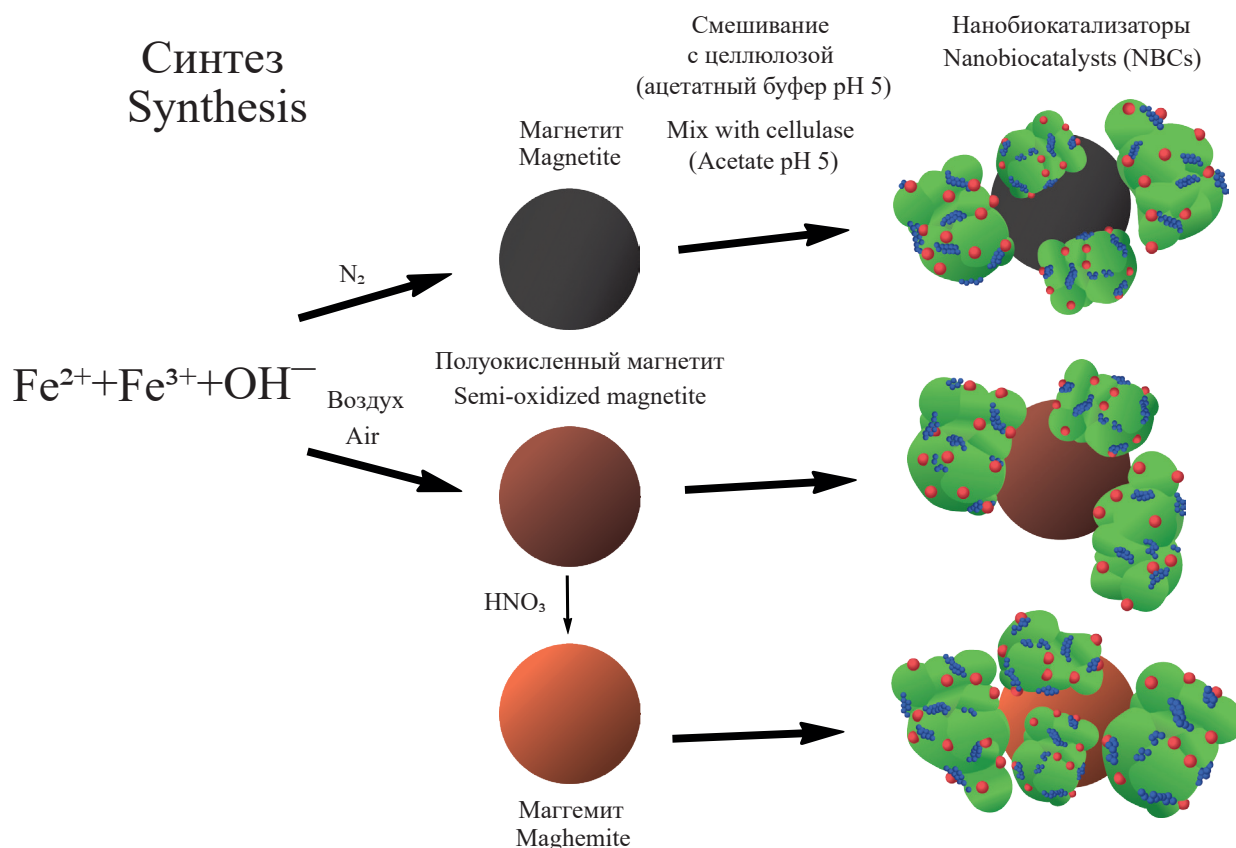


Рис. 6. Синтез МНЧ для иммобилизации целлюлазы [80]

Fig. 6. MNP synthesis for cellulase immobilization [80]

НЧ магнетита без носителя также используют для адсорбции целлюлазы, как это представлено на рис. 6 [80]. Для иммобилизации целлюлазы были синтезированы три типа НЧ оксида железа: синтезированный в атмосфере азота магнетит (MNP- N_2), синтезированный в атмосфере воздуха полуокисленный магнетит (MNP-Air) и окисленные азотной кислотой НЧ магнетита (MNP-Ox).

Каталитическая активность иммобилизованной целлюлазы была исследована в гидролизе карбоксиметилцеллюлозы и фильтровальной бумаги. Во всех случаях полученный нанобиокатализатор с магнетитом в качестве носителя продемонстрировал лучшую абсолютную активность (4.28 и 0.82 ед/(г·ч) для катализатора на магнетите и маггемите соответственно) и относительную ферментативную активность при более низких значениях pH, а также при более высоких и более низких температурах. Это указывает на улучшение термической и механической стабильности нанобиокатализаторов на основе магнетита, что является желательным эффектом при иммобилизации ферментов.

Другим важным эффектом иммобилизации целлюлазы является увеличение долговременной каталитической стабильности. Представленные нанобиокатализаторы демонстрируют долгосрочную стабильность в течение 42 дней без потери каталитической активности, в то время как активность нативного фермента за это время падает до 40%. Однако наиболее важным положительным эффектом является возможность повторного использования нанобиокатализаторов с помощью магнитного отделения. Авторы [80] добились извлечения магнитных нанобиокатализаторов на 95% после использования в шести последовательных реакционных циклах (рис. 7).

Аналогичные НЧ магнетита синтезированы также в работе [81]. Для иммобилизации целлюлазы методом ковалентного связывания авторы использовали глутаровый альдегид. При гидролизе целлюлозного субстрата (порошка из жмыха сахарного тростника) в течение 24 ч была достигнута конверсия целлюлозы на уровне 93% для нативного фермента и 89% — для целлюлазы, иммобилизованной на МНЧ.

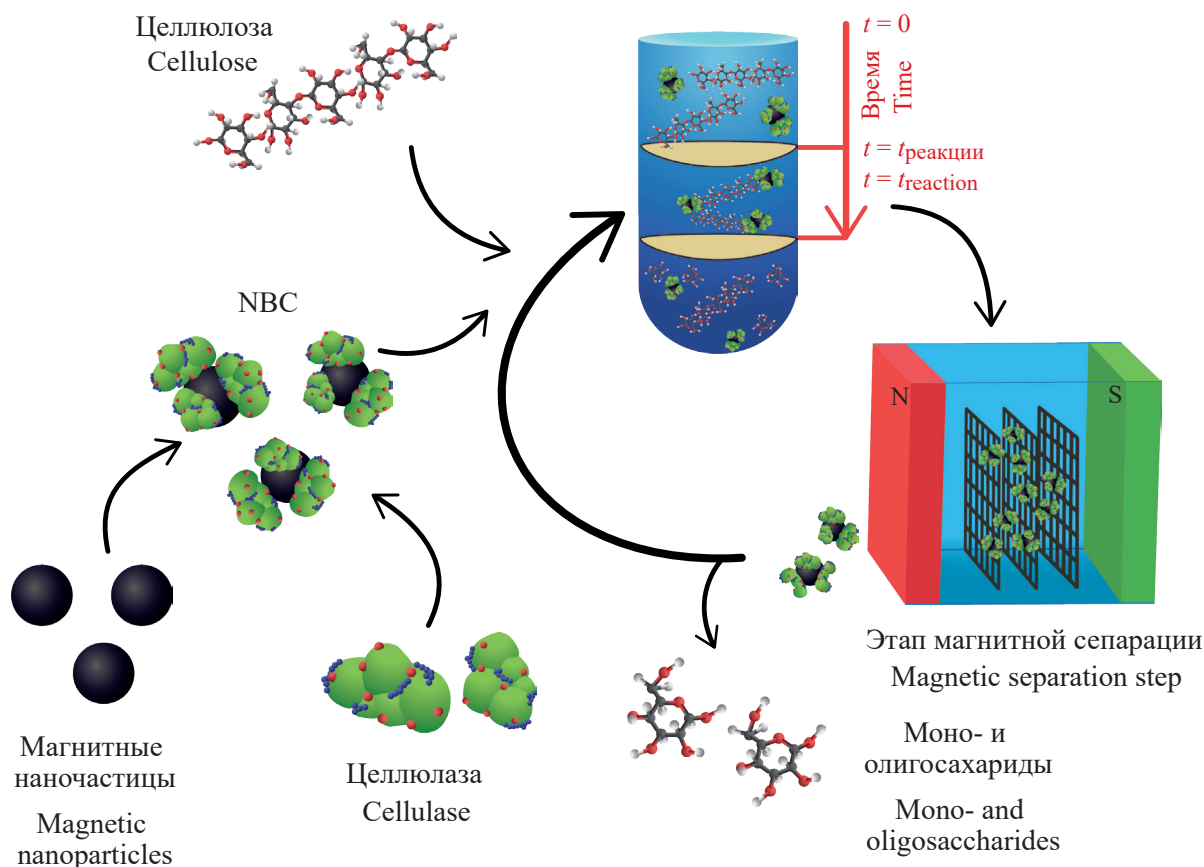


Рис. 7. Конверсия целлюлозы и магнитное отделение нанобиокатализаторов (NBC) [80]

Fig. 7. Cellulose conversion and magnetic separation of nanobiocatalysts (NBC) [80]

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нанобиокатализаторы на основе целлюлазы, иммобилизованной на наноструктурированных носителях, используются для каталитического гидролиза отходов биомассы, а также в пищевой промышленности и для защиты окружающей среды. Анализ последних тенденций, представленных в данном обзоре, показывает, что за последние пять лет в методах иммобилизации и составах носителей произошли положительные изменения.

Один из наиболее ярких примеров предполагает ориентированную одноточечную сайт-специфичную иммобилизацию фермента в микрогеле с помощью катализируемой сортазой белковой конъюгации, которая делает иммобилизацию более целенаправленной и улучшает последующее взаимодействие фермента с целлюлозой.

Другой пример демонстрирует, что необычная структура носителя (складчатые мезопористые наночастицы кремнезема) позволяет получать эффективные и стабильные нанобиокатализаторы

с помощью простой адсорбции целлюлазы благодаря уникальному характеру и морфологии носителя. Адсорбированная таким образом целлюлаза оказалась весьма стабильной и активной за счет предварительной модификации носителя макромолекулами, изменяющими заряд или баланс гидрофобности и гидрофильности.

Не содержащие носителя мультиферментные гибридные наноагрегаты позволили достичь аналогичной цели благодаря образованию комбинированных ферментативных структур с высоким сродством к целлюлозной биомассе.

Использование магниторазделяемых носителей повышает надежность биокатализатора и облегчает биокаталитические процессы, обеспечивая возможность извлечения магнитного нанобиокатализатора.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-79-10042, <https://rscf.ru/project/24-79-10042/>

Acknowledgments

This work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 24-79-10042, <https://rscf.ru/project/24-79-10042/>).

Вклад авторов

А.М. Сулман и В.П. Молчанов — подготовка оригинального текста.

Д.В. Балакшина и О.В. Гребенникова — анализ литературы и подготовка графического материала.

В.Г. Матвеева — разработка концепции, рецензирование и редактирование.

Все авторы ознакомились с опубликованной версией рукописи и согласились с ней.

Authors' contribution

A.M. Sulman and V.P. Molchanov — writing (original draft preparation).

D.V. Balakshina and O.V. Grebennikova — literature analysis and preparation of graphic material.

V.G. Matveeva — conceptualization, review, and editing.

All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Houfani A.A., Anders N., Spiess A.C., Baldrian P., Benallaoua S. Insights from enzymatic degradation of cellulose and hemicellulose to fermentable sugars – a review. *Biomass Bioenergy*. 2020;134(20):105481. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105481>
2. Arumugam A., Malolan V.V., Ponnusami V. Contemporary Pretreatment Strategies for Bioethanol Production from Corn cobs. *Waste Biomass Valor.* 2021;12(4):577–612. <https://doi.org/10.1016/10.1007/s12649-020-00983-w>
3. Behera S.S., Ray R.C. Solid state fermentation for production of microbial cellulases: Recent advances and improvement strategies. *Int. J. Biol. Macromol.* 2016;86:656–669. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.10.090>
4. Cirujano F.G., Dhakshinamoorthy A. Challenges and opportunities for the encapsulation of enzymes over porous solids for Biodiesel production and Cellulose valorization into Glucose. *ChemCatChem*. 2021;13(22):4679–4693. <http://doi.org/10.1002/cctc.202100943>
5. Tabah B., Pulidindi I.N., Chitturi V.R., Varvak A., Foran E., Gedanken A. Solar-energy-driven conversion of biomass to bioethanol: A sustainable approach. *J. Mater. Chem. A*. 2017;5(30):15486–15506. <http://doi.org/10.1039/C7TA03083E>
6. Zanusso E., Gomes D.G., Ruiz H.A., Teixeira J.A., Domingues L. Enzyme immobilization as a strategy towards efficient and sustainable lignocellulosic biomass conversion into chemicals and biofuels: current status and perspectives. *Sustainable Energy Fuels*. 2021;5(17):4233–4247. <http://doi.org/10.1039/D1SE00747E>
7. Sulman E.M., Matveeva V.G., Bronstein L.M. Design of biocatalysts for efficient catalytic processes. *Current Opinion in Chemical Engineering*. 2019;26:1–8. <http://doi.org/10.1016/j.coche.2019.06.005>
8. Ramirez N., Serey M., Illanes A., Piumetti M., Ottone C. Immobilization strategies of photolyases: Challenges and perspectives for DNA repairing application. *J. Photochem. Photobiol. B*. 2021;215:112113. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2020.112113>
9. Zhang S., Bilal M., Zdart J., Cui J., Kumar A., Franco M., Ferreira L.F.R., Iqbal H.M.N. Biopolymers and nanostructured materials to develop pectinases-based immobilized nanobiocatalytic systems for biotechnological applications. *Food Res. Int.* 2021;140:109979. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109979>
10. Gan J., Iqbal H.M.N., Show P.L., et al. Upgrading recalcitrant lignocellulosic biomass hydrolysis by immobilized cellulolytic enzyme-based nanobiocatalytic systems: a review. *Biomass Conv. Bioref.* 2024;14(1):4485–4509. <http://doi.org/10.1007/s13399-022-02642-7>
11. Holyavka M.G., Goncharova S.S., Redko Y.A., et al. Novel biocatalysts based on enzymes in complexes with nano- and micromaterials. *Biophys. Rev.* 2023;15(1):1127–1158. <http://doi.org/10.1007/s12551-023-01146-6>
12. Ahmed Z., Arshad A., Bilal M., et al. Nano-biocatalytic Systems for Cellulose de-polymerization: A Drive from Design to Applications. *Top. Catal.* 2023;66:592–605. <http://doi.org/10.1007/s11244-023-01785-9>
13. Zdart J., Kołodziejczak-Radzimska A., Bachosz K., Rybarczyk A., Bilal M., Iqbal H.M.N., Buszewski B., Jesionowski T. Nanostructured supports for multienzyme co-immobilization for biotechnological applications: Achievements, challenges and prospects. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2023;315:102889. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2023.102889>
14. Cipolatti E.P., Valerio A., Henriques R.O., Moritz D.E., Ninow J.L., Freire D.M.G., Manoel E.A., Fernandez-Lafuente R., de Oliveira D. Nanomaterials for biocatalyst immobilization – State of the art and future trends. *RSC Adv.* 2016;6:104675–104692. <https://doi.org/10.1039/C6RA22047A>
15. Cavalcante F.T.T., de A. Falcão I.R., da S. Souza J.E., Rocha T.G., de Sousa I.G., Cavalcante A.L.G., de Oliveira A.L.B., de Sousa M.C.M., dos Santos J.C.S. Designing of Nanomaterials-Based Enzymatic Biosensors: Synthesis, Properties, and Applications. *Electrochem.* 2021;2(1):149–184. <http://doi.org/10.3390/electrochem2010012>
16. Sudhir Singh A.P., Singhanian R.R., Larroche C., Li Z. (Eds.). *Biomass, Biofuels, Biochemicals; Advances in Enzyme Catalysis and Technologies*. 1st ed. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier; 2020. 472 p. ISBN 978-044-464114-4
17. Paul M., Mohapatra S., Kumar Das Mohapatra P., Thatoi H. Microbial cellulases – An update towards its surface chemistry, genetic engineering and recovery for its biotechnological potential. *Bioresour. Technol.* 2021;340:125710. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125710>
18. Zhou Z., Ju X., Chen J., Wang R., Zhong Y., Li L. Charge-oriented strategies of tunable substrate affinity based on cellulase and biomass for improving in situ saccharification: a review. *Bioresour. Technol.* 2020;319:124159. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124159>

19. Shanmugam S., Krishnaswamy S., Chandrababu R., Veerabagu U., Pugazhendhi A., Mathimani T. Optimal immobilization of *Trichoderma asperellum* laccase on polymer coated Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles for enhanced biohydrogen production from delignified lignocellulosic biomass. *Fuel*. 2020;273:117777. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117777>
20. Giannakopoulou A., Patila M., Spyrou K., Chalmpes N., Zarafeta D., Skretas G., Gournis D., Stamatis H. Development of a four-enzyme magnetic nanobiocatalyst for multi-step cascade reactions. *Catalysts*. 2019;9(12):995. <https://doi.org/10.3390/catal9120995>
21. Marino M.A., Fulaz S., Tasic L. Magnetic Nanomaterials as Biocatalyst Carriers for Biomass Processing: Immobilization Strategies, Reusability, and Applications. *Magnetochemistry*. 2021;7(10):133. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry7100133>
22. Hedaiaania S., Ariaeenejad S., Kumleh H.H., Mirzaei H.H., Shakeri F., Motamedi E. Lactic acid production enhancement using metagenome-derived bifunctional enzyme immobilized on chitosan-alginate/nanocellulose hydrogel. *Bioresour. Technol. Rep.* 2024;25:101749. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2023.101749>
23. Maghraby Y.R., El-Shabasy R.M., Ibrahim A.H., Azzazy H.M.E. Enzyme Immobilization Technologies and Industrial Applications. *ACS Omega*. 2023;8(6):5184–5196. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c07560>
24. Xu C., Tong S., Sun L., Gu X. Cellulase immobilization to enhance enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass: An all-inclusive review. *Carbohydr. Polym.* 2023;321:121319. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2023.121319>
25. Zhou M., Ju X., Zhou Z., Yan L., Chen J., Yao X., Xu X., Li L.-Z. Development of an immobilized cellulase system based on metal-organic frameworks for improving ionic liquid tolerance and in situ saccharification of bagasse. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2019;7(23):19185–19193. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b05175>
26. Zhou M., Yan L., Chen H., Ju X., Zhou Z., Li L. Development of functionalized metal-organic frameworks immobilized cellulase with enhanced tolerance of aqueous-ionic liquid media for *in situ* saccharification of bagasse. *Fuel*. 2021;304:121484. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121484>
27. Wu L.M., Zeng Q.H., Ding R., Tu P.P., Xia M.Z. Fe₃O₄/Acid activated montmorillonite/cellulase composites: Preparation, structure, and enzyme activity. *Appl. Clay Sci.* 2019;179(13):105129. <http://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105129>
28. Li L.-J., Xia W.-J., Ma G.-P., Chen Y.-L., Ma Y.-Y. A study on the enzymatic properties and reuse of cellulase immobilized with carbon nanotubes and sodium alginate. *AMB Express*. 2019;9:112. <https://doi.org/10.1186/s13568-019-0835-0>
29. Costantini A., Venezia V., Pota G., Bifulco A., Califano V., Sannino F. Adsorption of cellulase on wrinkled silica nanoparticles with enhanced inter-wrinkle distance. *Nanomaterials*. 2020;10(9):1799. <https://doi.org/10.3390/nano10091799>
30. Saha K., Verma P., Sikder J., Chakraborty S., Curcio S. Synthesis of chitosan-cellulase nanohybrid and immobilization on alginate beads for hydrolysis of ionic liquid pretreated sugarcane bagasse. *Renew. Energy*. 2019;133:66–76. <http://doi.org/10.1016/j.renene.2018.10.014>
31. Ahmed I.N., Yang X.-L., Dubale A.A., Li R.-F., Ma Y.-M., Wang L.-M., Hou G.-H., Guan R.-F., Xie M.-H. Hydrolysis of cellulose using cellulase physically immobilized on highly stable zirconium based metal-organic frameworks. *Bioresour. Technol.* 2018;270:377–382. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.077>
32. Zhu Y., Han J., Wu J., Li Y., Wang L., Mao Y., Wang Y. A two-step method for the synthesis of magnetic immobilized cellulase with outstanding thermal stability and reusability. *New J. Chem.* 2021;45(13):6144–6150. <https://doi.org/10.1039/D0NJ06037B>
33. Singh N., Dhanya B.S., Verma M.L. Nano-immobilized biocatalysts and their potential biotechnological applications in bioenergy production. *Mater. Sci. Energy Technol.* 2020;3:808–824. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2020.09.006>
34. Wu J., Han J., Mao Y., Wang L., Wang Y., Li Y., Wang Y. Bionic mineralization growth of UiO-66 with bovine serum for facile synthesis of Zr-MOF with adjustable mesopores and its application in enzyme immobilization. *Sep. Purif. Technol.* 2022;297(16):121505. <http://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121505>
35. Wu J., Wang Y., Han J., Wang L., Li C., Mao Y., Wang Y. A method of preparing mesoporous Zr-based MOF and application in enhancing immobilization of cellulase on carrier surface. *Biochem. Eng. J.* 2022;180:108342. <http://doi.org/10.1016/j.bej.2022.108342>
36. Zhang X., Zheng S., Tao J., Wang X. *In Situ* Encapsulation of Cellulase in a Novel Mesoporous Metal-Organic Framework. *Catal. Lett.* 2022;152(70):699–706. <https://doi.org/10.1007/s10562-021-03672-y>
37. Amaro-Reyes A., Diaz-Hernandez A., Gracida J., Garcia-Almendarez B.E., Escamilla-Garcia M., Arredondo-Ochoa T., Regalado C. Enhanced performance of immobilized xylanase/filter paper-ase on a magnetic chitosan support. *Catalysts*. 2019;9(11):966. <http://doi.org/10.3390/catal9110966>
38. Zheng T., Yang L., Ding M., Huang C., Yao J. Metal-organic framework promoting high-solids enzymatic hydrolysis of untreated corn cob residues. *Bioresour. Technol.* 2022;344(Pt. A):126163. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126163>
39. Mo H., Qiu J., Yang C., Zang L., Sakai E., Chen J. Porous biochar/chitosan composites for high performance cellulase immobilization by glutaraldehyde. *Enzym. Microb. Technol.* 2020;138:109561. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2020.109561>
40. Salem M., Mauguen Y., Prange T. Revisiting glutaraldehyde cross-linking: The case of the Arg-Lys intermolecular doublet. *Acta Crystallogr. Sect. F: Struct. Biol. Cryst. Commun.* 2010;66(Pt. 3):225–228. <https://doi.org/10.1107/s1744309109054037>
41. Yamato K., Yoshida Y., Kumamoto Y., Isogai A. Surface modification of TEMPO-oxidized cellulose nanofibers, and properties of their acrylate and epoxy resin composite films. *Cellulose*. 2022;29(5):2839–2853. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04131-y>
42. Handoko, Panigrahi N.R., Arora P.S. Two-component redox organocatalyst for peptide bond formation. *J. Am. Chem. Soc.* 2022;144(8):3637–3643. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c12798>
43. Paz-Cedeno F.R., Carceller J.M., Iborra S., Donato R.K., Godoy A.P., Veloso de Paula A., Monti R., Corma A., Masarin F. Magnetic graphene oxide as a platform for the immobilization of cellulases and xylanases: Ultrastructural characterization and assessment of lignocellulosic biomass hydrolysis. *Renew. Energy*. 2021;164:491–501. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.09.059>
44. Huang YY., Zhan P., Wang F., et al. Cellulase immobilized onto amino-functionalized magnetic Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticle for poplar deconstruction. *Chem. Pap.* 2022;76:5807–5817. <https://doi.org/10.1007/s11696-022-02292-z>

45. Gao J., Lu C.-L., Wang Y., Wang S.-S., Shen J.-J., Zhang J.-X., Zhang Y.-W. Rapid immobilization of cellulase onto graphene oxide with a hydrophobic spacer. *Catalysts*. 2018;8(5):180. <https://doi.org/10.3390/catal8050180>
46. Zou Z., Gau E., El-Awaad I., Jakob F., Pich A., Schwaneberg U. Selective Functionalization of Microgels with Enzymes by Sortagging. *Bioconj. Chem.* 2019;30(11):2859–2869. <https://doi.org/10.1021/acs.bioconjchem.9b00568>
47. Cambria E., Renggli K., Ahrens C.C., Cook C.D., Kroll C., Krueger A.T., Imperiali B., Griffith L.G. Covalent Modification of Synthetic Hydrogels with Bioactive Proteins via Sortase-Mediated Ligation. *Biomacromolecules*. 2015;16(8):2316–2326. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.5b00549>
48. Hojnik Podrepsek G., Knez Z., Leitgeb M. Activation of cellulase cross-linked enzyme aggregates (CLEAs) in scCO_2 . *J. Supercrit. Fluids*. 2019;154:104629. <http://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.104629>
49. Blanco-Llamero C., Garcia-Garcia P., Senorans F.J. Cross-Linked Enzyme Aggregates and Their Application in Enzymatic Pretreatment of Microalgae: Comparison Between CLEAs and Combi-CLEAs. *Front. Bioeng. Biotechnol.* 2021;9:794672. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2021.794672>
50. Ifko D., Vasic K., Knez Z., Leitgeb M. (Magnetic) cross-linked enzyme aggregates of cellulase from *T. reesei*: A stable and efficient biocatalyst. *Molecules*. 2023;28(3):1305. <https://doi.org/10.3390/molecules28031305>
51. Han J., Feng H., Wu J., Li Y., Zhou Y., Wang L., Luo P., Wang Y. Construction of multienzyme co-immobilized hybrid nanoflowers for an efficient conversion of cellulose into glucose in a cascade reaction. *J. Agric. Food Chem.* 2021;69(28):7910–7921. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.1c02056>
52. Ge J., Lei J., Zare R.N. Protein–inorganic hybrid nanoflowers. *Nat. Nanotechnol.* 2012;7(7):428–432. <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.80>
53. Pota G., Sapienza Salerno A., Costantini A., Silvestri B., Passaro J., Califano V. Co-immobilization of Cellulase and β -Glucosidase into Mesoporous Silica Nanoparticles for the Hydrolysis of Cellulose Extracted from *Eriobotrya japonica* Leaves. *Langmuir*. 2022;38(18):5481–5493. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c00053>
54. Chen B., Qiu J., Mo H., Yu Y., Ito K., Sakai E., Feng H. Synthesis of mesoporous silica with different pore sizes for cellulase immobilization: Pure physical adsorption. *New J. Chem.* 2017;41(17):9338–9345. <https://doi.org/10.1039/C7NJ00441A>
55. Zarei A., Alihosseini F., Parida D., Nazir R., Gaan S. Fabrication of Cellulase Catalysts Immobilized on a Nanoscale Hybrid Polyaniline/Cationic Hydrogel Support for the Highly Efficient Catalytic Conversion of Cellulose. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2021;13(42):49816–49827. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c12263>
56. Ariacenejad S., Motamedi E., Hosseini Salekdeh G. Stable cellulase immobilized on graphene oxide@CMC-g-poly(AMPS-co-AAm) hydrogel for enhanced enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass. *Carbohydr. Polym.* 2020;230:115661. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115661>
57. Wang Y., Chen D., Wang G., Zhao C., Ma Y., Yang W. Immobilization of cellulase on styrene/maleic anhydride copolymer nanoparticles with improved stability against pH changes. *Chem. Eng. J.* 2018;336:152–159. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.030>
58. Lu L., Zhang L., Yuan L., Zhu T., Chen W., Wang G., Wang Q. Artificial Cellulosome Complex from the Self-Assembly of Ni-NTA-Functionalized Polymeric Micelles and Cellulases. *ChemBioChem*. 2019;20(11):1394–1399. <https://doi.org/10.1002/cbic.201900061>
59. Kaur P., Taggar M.S., Kalia A. Characterization of magnetic nanoparticle-immobilized cellulases for enzymatic saccharification of rice straw. *Biomass Convers. Biorefin.* 2021;11(3):955–969. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00628-x>
60. Kumar S., Morya V., Gadhavi J., Vishnoi A., Singh J., Datta B. Investigation of nanoparticle immobilized cellulase: Nanoparticle identity, linker length and polyphenol hydrolysis. *Heliyon*. 2019;5(5):e01702. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01702>
61. Yu D., Ma X., Huang Y., Jiang L., Wang L., Han C., Yang F. Immobilization of cellulase on magnetic nanoparticles for rice bran oil extraction in a magnetic fluidized bed. *Int. J. Food Eng.* 2022;18(1):15–26. <https://doi.org/10.1515/ijfe-2021-0111>
62. Marino M.A., Moretti P., Tasic L. Immobilized commercial cellulases onto amino-functionalized magnetic beads for biomass hydrolysis: Enhanced stability by non-polar silanization. *Biomass Convers. Biorefin.* 2022;13(10):1007. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01798-y>
63. Rong G.-X., Lv Z.-X., Pan Z.-J., Zhang S.-L., Deng P. Covalent immobilization of cellulase onto amino and graphene oxide functionalized magnetic $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanocomposites. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2021;21(9):4749–4757. <https://doi.org/10.1166/jnn.2021.19127>
64. Yi J., Qiu M., Zhu Z., Dong X., Andrew Decker E., McClements D.J. Robust and recyclable magnetic nanobiocatalysts for extraction of anthocyanin from black rice. *Food Chem.* 2021;364:130447. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130447>
65. Huang W., Pan S., Li Y., Yu L., Liu R. Immobilization and characterization of cellulase on hydroxy and aldehyde functionalized magnetic $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanocomposites prepared via a novel rapid combustion process. *Int. J. Biol. Macromol.* 2020;162:845–852. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.06.209>
66. Kumar A., Singh S., Nain L. Magnetic nanoparticle immobilized cellulase enzyme for saccharification of paddy straw. *Int. J. Curr. Microbiol. Appl. Sci.* 2018;7(05):881–893. <http://dx.doi.org/10.20546/ijemas.2018.704.095>
67. Dal Magro L., Silveira V.C.C., Weber de Menezes E., Benvenuti E.V., Nicolodi S., Hertz P.F., Klein M.P., Rodrigues R.C. Magnetic biocatalysts of pectinase and cellulase: Synthesis and characterization of two preparations for application in grape juice clarification. *Int. J. Biol. Macromol.* 2018;115:35–44. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.04.028>
68. Rashid S.S., Mustafa A.H., Rahim M.H.A., Gunes B. Magnetic nickel nanostructure as cellulase immobilization surface for the hydrolysis of lignocellulosic biomass. *Int. J. Biol. Macromol.* 2022;209:1048–1053. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.04.072>
69. Javid A., Amiri H., Kafrani A.T., Rismani-Yazdi H. Post-hydrolysis of cellulose oligomers by cellulase immobilized on chitosan-grafted magnetic nanoparticles: A key stage of butanol production from waste textile. *Int. J. Biol. Macromol.* 2022;207:324–332. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.03.013>
70. Zanuso E., Ruiz H.A., Domingues L., Teixeira J.A. Magnetic Nanoparticles as Support for Cellulase Immobilization Strategy for Enzymatic Hydrolysis Using Hydrothermally Pretreated Corn Cob Biomass. *BioEnergy Res.* 2022;15(4):1946–1957. <http://doi.org/10.1007/s12155-021-10384-z>
71. Asar M.F., Ahmad N., Husain Q. Chitosan modified Fe_3O_4 /graphene oxide nanocomposite as a support for high yield and stable immobilization of cellulase: Its application in the saccharification of microcrystalline cellulose. *Prep. Biochem. Biotechnol.* 2020;50(5):460–467. <https://doi.org/10.1080/10826068.2019.1706562>

72. Diaz-Hernandez A., Gracida J., Garcia-Almendarez B.E., Regalado C., Nunez R., Amaro-Reyes A. Characterization of magnetic nanoparticles coated with chitosan: A potential approach for enzyme immobilization. *J. Nanomater.* 2018;2018:9468574. <https://doi.org/10.1155/2018/9468574>
73. Cui J., Li L., Kou L., Rong H., Li B., Zhang X. Comparing Immobilized Cellulase Activity in a Magnetic Three-Phase Fluidized Bed Reactor under Three Types of Magnetic Field. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018;57(32):10841–10850. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b02195>
74. Hosseini S.H., Hosseini S.A., Zohreh N., Yaghoubi M., Pourjavadi A. Covalent immobilization of cellulase using magnetic poly(ionic liquid) support: Improvement of the enzyme activity and stability. *J. Agric. Food Chem.* 2018;66(4):789–798. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b03922>
75. Sanchez-Ramirez J., Martinez-Hernandez J.L., Lopez-Campos R.G., Segura-Ceniceros E.P., Saade H., Ramos-Gonzalez R., Neira-Velazquez M.G., Medina-Morales M.A., Aguilar C.N., Ilyina A. Laccase Validation as Pretreatment of Agave Waste Prior to Saccharification: Free and Immobilized in Superparamagnetic Nanoparticles Enzyme Preparations. *Waste Biomass Valorization.* 2018;9(2):223–234. <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9774-z>
76. Abbaszadeh M., Hejazi P. Metal affinity immobilization of cellulase on Fe₃O₄ nanoparticles with copper as ligand for biocatalytic applications. *Food Chem.* 2019;290:47–55. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.03.117>
77. Poorakbar E., Saboury A.A., Laame Rad B., Khoshnevisan K. Immobilization of Cellulase onto Core-Shell Magnetic Gold Nanoparticles Functionalized by Aspartic Acid and Determination of its Activity. *Protein J.* 2020;39(4):328–336. <https://doi.org/10.1007/s10930-020-09906-z>
78. Jannah Sulaiman N., Mansor A.F., Rahman R.A., Illias R.M., Shaarani S.M. Adsorption Kinetics of Cellulase and Xylanase Immobilized on Magnetic Mesoporous Silica. *Chem. Eng. Technol.* 2019;42(9):1825–1833. <https://doi.org/10.1002/ceat.201800657>
79. Zhang Y., Jin P., Liu M., Pan J., Yan Y., Chen Y., Xiong Q. A novel route for green conversion of cellulose to HMF by cascading enzymatic and chemical reactions. *AIChE J.* 2017;63(11):4920–4932. <http://doi.org/10.1002/aic.15841>
80. Schnell F., Kube M., Berensmeier S., Schwaminger S.P. Magnetic Recovery of Cellulase from Cellulose Substrates with Bare Iron Oxide Nanoparticles. *ChemNanoMat.* 2019;5(4):422–426. <http://doi.org/10.1002/cnma.201800658>
81. Ingle A.P., Rathod J., Pandit R., da Silva S.S., Rai M. Comparative evaluation of free and immobilized cellulase for enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass for sustainable bioethanol production. *Cellulose.* 2017;24(12):5529–5540. <http://doi.org/10.1007/s10570-017-1517-1>

Об авторах

Сулман Александрина Михайловна, к.х.н., доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, Россия, Тверь, набережная Афанасия Никитина, д. 22). E-mail: alexsulman@mail.ru. Scopus Author ID 57147926100, ResearcherID ABC-4215-2020, SPIN-код РИНЦ 6520-1380, <https://orcid.org/0000-0002-6845-3431>

Молчанов Владимир Петрович, д.т.н., профессор кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, Россия, Тверь, набережная Афанасия Никитина, д. 22). E-mail: molchanov@science.tver.ru. Scopus Author ID 57146992100, ResearcherID U-3736-2019, SPIN-код РИНЦ 7265-3331, <https://orcid.org/0000-0003-3038-0406>

Балакшина Дарья Вадимовна, студент магистратуры, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, Россия, Тверь, набережная Афанасия Никитина, д. 22). E-mail: dasha.balakshina.01@bk.ru. <https://orcid.org/0009-0002-0551-8469>

Гребенникова Ольга Валентиновна, к.х.н., доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, Россия, Тверь, набережная Афанасия Никитина, д. 22). E-mail: olechkamatveeva@mail.ru. Scopus Author ID 57219406141, ResearcherID A-9397-2014, SPIN-код РИНЦ 2995-9094, <https://orcid.org/0000-0002-8888-1783>

Матвеева Валентина Геннадьевна, д.х.н., профессор кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, Россия, Тверь, набережная Афанасия Никитина, д. 22). E-mail: matveeva@science.tver.ru. Scopus Author ID 7004479390, ResearcherID B-1120-2014, SPIN-код РИНЦ 8005-3995, <https://orcid.org/0000-0002-3291-4865>

About the Authors

Alexandrina M. Sulman, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University (22, Afanasiya Nikitina nab., Tver, 170026, Russia). E-mail: alexsulman@mail.ru. Scopus Author ID 57147926100, ResearcherID ABC-4215-2020, RSCI SPIN-code 6520-1380, <https://orcid.org/0000-0002-6845-3431>

Vladimir P. Molchanov, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University (22, Afanasiya Nikitina nab., Tver, 170026, Russia). E-mail: molchanov@science.tver.ru. Scopus Author ID 57146992100, ResearcherID U-3736-2019, RSCI SPIN-code 7265-3331, <https://orcid.org/0000-0003-3038-0406>

Daria V. Balakshina, Master Student, Tver State Technical University (22, Afanasiya Nikitina nab., Tver, 170026, Russia). E-mail: dasha.balakshina.01@bk.ru. <https://orcid.org/0009-0002-0551-8469>

Olga V. Grebennikova, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University (22, Afanasiya Nikitina nab., Tver, 170026, Russia). E-mail: olechkamatveeva@mail.ru. Scopus Author ID 57219406141, ResearcherID A-9397-2014, RSCI SPIN-code 2995-9094, <https://orcid.org/0000-0002-8888-1783>

Valentina G. Matveeva, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University (22, Afanasiya Nikitina nab., Tver, 170026, Russia). E-mail: matveeva@science.tver.ru. Scopus Author ID 7004479390, ResearcherID B-1120-2014, RSCI SPIN-code 8005-3995, <https://orcid.org/0000-0002-3291-4865>

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

УДК 66.085.3+547.599.6

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-2-137-145>

EDN JYMQMK



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

***N*–[(1*RS*)-камфан-2-илиден]анилин — новый эффективный жидкий УФ-абсорбер для 3D-печати в условиях фотохимического инициирования**

Н.В. Сидоренко¹✉, М.А. Ваниев¹, Ю.М. Мкртчян¹, Н.А. Салыкин², А.А. Вернигора¹, И.А. Новаков¹

¹ Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, 400005 Россия

² ООО «СИБУР-Инновации», ПАО «СИБУР Холдинг», Томск, 634058 Россия

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

Аннотация

Цели. Оценка эффективности применения *N*–[(1*RS*)-камфан-2-илиден]анилина в качестве ультрафиолетового (УФ) абсорбера при 3D-печати методом цифровой обработки света (digital light processing, DLP).

Методы. Параметры процесса полимеризации определялись на дифференциальном сканирующем калориметре Netzsch DSC 204 F1 Phoenix с приставкой УФ-облучения OmniCure S2000 (светофильтр 400–500 нм). Образцы печатали на 3D-принтере Minicube ULTRA со светодиодным источником излучения 405 нм. Линейную точность при печати оценивали по ГОСТ Р 59586-2021 (ISO 52902:2019). Прочностные характеристики определяли с использованием универсальной испытательной машины Zwick/Roell Zwicki Z5.0, деформационную теплостойкость — на приборе Gotech HDT-HV-2000-3.

Результаты. Значения степени превращения двойных связей, определенные по результатам дифференциальной сканирующей калориметрии для фотополимеризующейся композиции (ФПК), содержащей анилы камфоры, практически совпадают с таковыми для композиции без УФ-абсорбера. Высокое содержание гель-фракции в образцах свидетельствует о получении густосетчатых полимеров. Уровень достигаемых физико-механических свойств, определяемых показателями при растяжении и изгибе, практически не зависит от типа рассматриваемых УФ-абсорберов. Значения прочности при растяжении близки к характеристикам материалов на основе олигокарбонатметакрилата ОКМ-2, получаемым в условиях радиационной полимеризации. Отклонение от линейных размеров для материалов, содержащих анилы камфоры, меньше, чем при отсутствии в составе ФПК УФ-абсорбера или при использовании в качестве такового производного триазола.

Выводы. Подтверждена эффективность применения анилов камфоры в составе ФПК в качестве УФ-абсорбера. При высокой линейной точности печати реализуемо получение густосетчатых полимеров с высоким уровнем физико-механических характеристик и деформационной теплостойкости.

Ключевые слова

УФ-абсорбер, анилы камфоры, 3D-печать, дифференциальная сканирующая калориметрия, олигокарбонатметакрилат

Поступила: 21.10.2024

Доработана: 10.12.2024

Принята в печать: 20.02.2025

Для цитирования

Сидоренко Н.В., Ваниев М.А., Мкртчян Ю.М., Салыкин Н.А., Вернигора А.А., Новаков И.А. *N*–[(1*RS*)-камфан-2-илиден]анилин — новый эффективный жидкий УФ-абсорбер для 3D-печати в условиях фотохимического инициирования. *Тонкие химические технологии*. 2025;20(2):137–145. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-2-137-145>

RESEARCH ARTICLE

N-[(1*RS*)-camphane-2-ylidene]aniline: A novel efficient liquid UV absorber for 3D printing

Nina V. Sidorenko¹✉, Marat A. Vaniev¹, Iurii M. Mkrtchyan¹, Nikita A. Salykin², Andrey A. Vernigora¹, Ivan A. Novakov¹

¹ Volgograd State Technical University, Volgograd, 400005 Russia

² SIBUR-Innovations, SIBUR Holding, Tomsk, 634058 Russia

✉ Corresponding author; e-mail: nvsidorenko@vstu.ru

Abstract

Objectives. To investigate the effectiveness of *N*-[(1*RS*)-camphanyl-2-ylidene]aniline as an ultraviolet (UV) absorber in 3D printing using digital light processing.

Methods. Polymerization process parameters were determined using a Netzsch DSC 204 F1 Phoenix differential scanning calorimeter equipped with an OmniCure S2000 UV irradiation attachment (400–500 nm filter). Samples were printed on a Minicube ULTRA 3D printer using a 405-nm LED light source. Dimensional accuracy during printing was evaluated according to ISO 52902:2019. Mechanical properties were determined using a Zwick/Roell Zwicki Z5.0 universal testing machine, while heat deflection temperature was measured on a Gotech HDT-HV-2000-3 device.

Results. The conversion degree of double bonds determined from differential scanning calorimetry results for a photopolymerizable composition containing camphor anil are almost identical to that for the composition without a UV absorber. The high gel fraction content in the samples indicates the formation of cross-linked polymers. The level of physical and mechanical properties, as determined in tensile and flexural parameters, is largely unaffected by the use of the type of UV absorbers considered. Tensile strength values are comparable to those of oligocarbonate methacrylate OCM-2-based materials produced under radiation polymerization conditions. Dimensional deviation for materials containing camphor anils is smaller than for compositions without a UV absorber or for compositions using a triazole derivative as an absorber.

Conclusions. The effectiveness of camphor anils as UV absorbers in the photopolymerizable composition is confirmed. With high dimensional accuracy in printing, it is possible to produce densely cross-linked polymers offering desirable physicomechanical properties and heat deflection temperatures.

Keywords

UV absorber, camphor anils, 3D printing, differential scanning calorimetry, oligocarbonate methacrylate

Submitted: 21.10.2024

Revised: 10.12.2024

Accepted: 20.02.2025

For citation

Sidorenko N.V., Vaniev M.A., Mkrtchyan Iu.M., Salykin N.A., Vernigora A.A., Novakov I.A. *N*-[(1*RS*)-camphane-2-ylidene]aniline: A novel efficient liquid UV absorber for 3D printing. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2025;20(2):137–145. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-2-137-145>

ВВЕДЕНИЕ

Получившие широкое распространение современные технологии 3D-печати, основывающиеся на применении олигомерных композиций, реакционноспособных в условиях фотоинициированной полимеризации (VAT Photopolymerization) [1–4], предполагают использование компонента, либо комбинации компонентов, выполняющих роль ограничителя толщины слоя полимера при послойном наращивании изделия под действием УФ-облучения. В качестве таких компонентов применяют красители и пигменты [5–8], в том числе изначально предназначенные для производства печатных

плат [9, 10]. Кроме того, следует отметить ультрафиолетовые (УФ) абсорберы, традиционные для лакокрасочных материалов и термопластов [1, 11, 12]. Поиск новых эффективных УФ-абсорберов для использования в технологии печати методом цифровой обработки света (digital light processing, DPL) является актуальной задачей, поскольку распространенные в настоящее время компоненты не лишены недостатков. В частности, красители могут мигрировать в полимерные оптически прозрачные элементы принтеров, контактирующие с фотополимеризующимися композициями (ФПК), а пигменты склонны к седиментационному оседанию при длительной печати. Промышленные УФ-абсорберы, как

правило, представляют собой порошки различной дисперсности и ограниченно растворимы в многокомпонентных олигомерных композициях.

Ранее на основе камфана и анилина были синтезированы соединения, химическая структура которых давала основание предположить их потенциальную применимость в качестве УФ-абсорберов для 3D-печати [13]. Вместе с тем, в научно-технической литературе отсутствует информация такого рода, что предопределило цель настоящей работы, которая заключалась в комплексной оценке эффективности применения одного из представителей жидких анилов камфоры (N-[(1RS)-камфан-2-илиден]анилина) в качестве УФ-абсорбера в рецептурах ФПК.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Модельная ФПК состояла из олигокарбонатметакрилата ОКМ-2 (бис-(метакрилоксиэтиленкарбонат)-диэтиленгликоля, ООО «Поликетон», Россия), фотоинициатора bis-acylphosphine oxide (BAPO) (фенилбис(2,4,6-триметилбензоил)-фосфиноксид, Omnirad 819, IGM Resins, Нидерланды), в качестве сравнительного образца УФ-абсорбера использовали производное триазола (далее триазол) (2-(2-гидрокси-5-метилфенил)бензотриазол, Tokyo Chemical Industry Co., Япония). Для определения теоретического теплового эффекта термическую полимеризацию инициировали очищенным перекристаллизацией пероксидом бензоила (ООО «Вектон», Россия). Растворителем при УФ-спектроскопии служил циклогексан марки х.ч. (ООО «Вектон», Россия). Экспериментально определенные концентрации BAPO и УФ-абсорберов, позволяющие осуществлять 3D-печать при одинаковых настройках принтера, составили 1.0 и 0.5% от массы олигомера соответственно.

ФПК получали смешением ингредиентов, смеси выдерживали при температуре 50°C в течение 1–3 ч до формирования гомогенных растворов. Характеристические параметры процесса полимеризации полученных ФПК определялись в соответствии с ГОСТ Р 56755-2015¹ (ISO 11357-5) на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch, Германия)

с компрессорной системой охлаждения и приставкой УФ-облучения OmniCure S2000, оснащенной светофильтром, пропускающим в области 400–500 нм; при мощности облучения 1 Вт/см² в стандартных алюминиевых тиглях. Суммарный поток инертного газа (аргона) составлял 90 мл/мин.

Теоретический тепловой эффект полимеризации, значение которого использовалось для расчета степени превращения, определяли с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в динамическом режиме (режиме сканирования по температуре), нагревая навеску олигомера ОКМ-2, содержащего растворенный пероксид бензоила (0.5%), до 170°C при скорости 5°C/мин. Среднее из 5 измерений составило 271.7 Дж/г, что достаточно хорошо согласуется с расчетными данными (271.0 Дж/г) на базе известных для метакрилатов тепловых эффектов [14]. Тепловые эффекты фотополимеризации определяли, выполняя два измерения, эквивалентные по условиям засветки образца, и вычитая затем второе измерение из первого. Аналогичный метод расчета использовался в [15].

Все образцы печатали на 3D-принтере MiniCube ULTRA (ООО «Миникуб», Россия) оснащенном светодиодным источником излучения 405 нм. Подготовка и слайсинг заданий для печати осуществлялась в специализированном программном обеспечении MiniCube Studio. Заданная толщина слоя составляла 0.03 мм, количество слоев с учетом поддержек 2375. Образцы после печати отмывали изопропанолом, удаляли поддержки механическим путем, затем сушили при комнатной температуре в течение 30 мин. Дополимеризацию осуществляли при 60°C в течение 60 мин с каждой стороны на установке FormCure (Formlabs, США), снабженной светодиодами с длиной волны излучения 405 нм. УФ-спектры снимали на приборе UV-2600 (Shimadzu, Япония) в стандартных кварцевых кюветах с длиной оптического пути 10 мм.

Интенсивность светодиодного источника 3D-принтера на дне стандартного контейнера измеряли с помощью УФ-радиометра UVpad E (Opsytec Dr. Gröbel, Германия).

Линейную точность при печати оценивали по ГОСТ Р 59586-2021² (ISO 52902:2019).

¹ ГОСТ Р 56755-2015. Национальный стандарт Российской Федерации. Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 5. Определение характеристических температур и времени по кривым реакции, определение энтальпии и степени превращения. М.: Стандартиформ; 2016 г. [GOST R 56755-2015. National Standard of the Russian Federation. Plastics. Differential scanning calorimetry (DSC). Part 5. Determination of characteristic reaction-curve temperatures and times, enthalpy of reaction and degree of conversion. Moscow: Standartinform; 2016 (in Russ.).]

² ГОСТ Р 59586-2021. Национальный стандарт Российской Федерации. Аддитивные технологии. Образцы для испытаний. Оценка геометрических способностей систем аддитивного производства. М.: Российский институт стандартизации; 2022 г. [GOST R 59586-2021. National Standard of the Russian Federation. Additive technologies. Test artifacts. Geometric capability assessment of additive manufacturing systems. Moscow: Russian Institute of Standardization; 2016 (in Russ.).]

Для определения количества гель-фракции проводили экстракцию кипящим толуолом в течение 24 ч с использованием аппарата Сокслета.

Прочностные характеристики образцов определяли с использованием универсальной испытательной машины Zwick Z5.0 (Zwick/Roell, Германия) в соответствии с ГОСТ 34370-2017³ (ISO 527-1:2012): образца типа 4 (ГОСТ 11262-2017⁴ (ISO 527-2:2012)) при скорости 100 мм/мин; образца типа брусок 80 × 10 × 4 мм (ГОСТ 4648-2014⁵ (ISO 178:2010)) — при скорости 2 мм/мин.

Определение деформационной теплостойкости (heat deflection temperature, HDT) проводили в соответствии с ГОСТ 12021-2017⁶ (ISO 75-2:2013) на приборе Gotech HDT-HV-2000-3 (Gotech Inc., Китай), образец — брусок 80 × 10 × 4 мм, скорость нагрева 2°C/мин, изгибающее напряжение 0.45 и 1.8 МПа.

Твердость по Шору Д измеряли в соответствии с ГОСТ 24621-2015⁷ (ISO 868:2003) портативным твердомером TH210 (Time Group Inc., Китай).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее [16] нами методом визуального сравнения детализации была показана возможность использования анилов камфоры в качестве УФ-абсорберов для 3D-печати. Необходимым представлялось численно оценить не только детализацию при печати, но и комплекс свойств получаемых материалов. Мотивацией для выбора в качестве базового олигомера ОКМ-2 послужила возможность 3D-печати образцов без дополнительных компонентов, таких, как модификаторы адгезии или смачивания. Подробная информация, включающая сведения о синтезе, свойствах ОКМ-2 и физико-механических характеристиках полимеров на его основе, приведена, например, в [17, 18].

Методом ДСК были получены наборы значений суммарных энтальпий реакций, усредненные значения которых использовали для расчета степени превращения. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1. Энтальпия реакции и степень превращения ФПК при 20°C

Table 1. Enthalpy of reaction and conversion degree of the photopolymerizable composition at 20°C

УФ-абсорбер UV absorber	Суммарная энтальпия реакции, Дж/г Total enthalpy of reaction, J/g	Степень превращения, % Degree of conversion, %
Без абсорбера Without absorber	220.9	81.0
Триазол Triazole	206.3	75.9
Анил камфоры Camphor anil	219.5	80.8

Как видно из полученных данных, степень превращения при 20°C во всех случаях не достигает 90%; при этом, однако, значения для ФПК, содержащей анилы камфоры, практически совпадают с таковыми для композиции без УФ-абсорбера. Повышение температуры до значений, создающихся в зоне печати (30–40°C в зависимости от устройства) должно способствовать более глубокому протеканию полимеризации, что и демонстрируется значениями, полученными при обработке результатов экспериментов, проведенных при разных температурах (табл. 2).

С учетом того, что пост-обработка образцов включает в себя не только быстрое удаление с образцов изопропанолом остатков незаполимеризованных ФПК и сушку, но и стадию дополимеризации при повышенной температуре, предполагалось, что конечная степень превращения олигомера в полимер выше, чем рассчитанная по результатам ДСК. Определение степени отверждения, достигаемой в реальных условиях (3D-печать с последующей пост-обработкой), было реализовано с помощью гель-золь анализа. Содержание гель-фракции в образцах, составившее 98.2–98.3%, свидетельствует

³ ГОСТ 34370-2017. Межгосударственный стандарт. Пластмассы. Определение механических свойств при растяжении. Часть 1. Общие принципы. М.: Стандартинформ; 2018 г. [GOST 34370-2017. Interstate Standard. Plastics. Determination of tensile properties. Part 1: General principles. Moscow: Standartinform; 2018 (in Russ.).]

⁴ ГОСТ 11262-2017. Межгосударственный стандарт. Пластмассы. Метод испытания на растяжение. М.: Стандартинформ; 2018 г. [GOST 11262-2017. Interstate Standard. Plastics. Tensile test method. Moscow: Standartinform; 2018 (in Russ.).]

⁵ ГОСТ 4648-2014. Межгосударственный стандарт. Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб. М.: Стандартинформ; 2016 г. [GOST 4648-2014. Interstate Standard. Plastics. Method of static bending test. Moscow: Standartinform; 2016 (in Russ.).]

⁶ ГОСТ 12021-2017. Межгосударственный стандарт. Пластмассы и эбонит. Метод определения температуры изгиба под нагрузкой. М.: Стандартинформ; 2018 г. [GOST 12021-2017. Interstate Standard. Plastics and ebonite. Method for determination of temperature of deflection under load. Moscow: Standartinform; 2018 (in Russ.).]

⁷ ГОСТ 24621-2015. Межгосударственный стандарт. Пластмассы и эбонит. Определение твердости при вдавливании с помощью дюрометра (твердость по Шору). М.: Стандартинформ; 2018 г. [GOST 24621-2015. Interstate Standard. Plastics and ebonite. Determination of indentation hardness by means of a durometer (Shore hardness). Moscow: Standartinform; 2018 (in Russ.).]

Table 2. Conversion degree of the photopolymerizable composition at different temperatures

Температура, °C Temperature, °C	Степень превращения, % Conversion degree, %	
	Без УФ-абсорберов Without UV absorbers	Анил камфоры Camphor anil
20	81.0	80.8
30	91.1	93.1
40	95.9	93.5

Оценка физико-механических характеристик, полученных в условиях 3D-печати материалов (табл. 3 и 4), показала, что уровень достигаемых свойств, определяемых показателями при растяжении и изгибе практически не зависит от применяемого УФ-абсорбера, а различия в значениях находятся в пределах погрешности измерений.

Отличия значений деформационной теплостойкости для разных компонентных составов ФПК (табл. 5) находятся в пределах ошибки эксперимента.

Table 5. Heat deflection temperature

УФ-абсорбер UV absorber	Изгибающее напряжение, МПа Bending stress, MPa	T , °C
Без абсорбера Without absorber	0.45	91
	1.8	72
Триазол Triazole	0.45	88
	1.8	69
Анил камфоры Camphor anil	0.45	90
	1.8	69

Table 3. Properties of materials under bending stress conditions

УФ-абсорбер UV absorber	Модуль упругости, ГПа Modulus of elasticity, GPa	Максимальное усилие, МПа Maximum force, MPa	Относительное удлинение при максимальном усилии, % Relative elongation at maximum force, %	Усилие при разрушении, МПа Force at failure, MPa	Относительное удлинение при разрушении, % Relative elongation at failure, %
Без абсорбера Without absorber	3.06	116.2	5.9	112.4	7.0
Триазол Triazole	3.09	117.6	6.1	114.2	7.0
Анил камфоры Camphor anil	3.10	117.4	5.7	115.6	6.0

Table 4. Properties of materials under tensile stress conditions and Shore D hardness

УФ-абсорбер UV absorber	Прочность при растяжении, МПа Tensile strength, MPa	Относительное удлинение, % Relative elongation, %	Твердость по Шору D, усл. ед. Shore D hardness, conventional units
Без абсорбера Without absorber	79.0	4.8	89
Триазол Triazole	80.4	5.5	89
Анил камфоры Camphor anil	78.4	4.4	89

Имеющая определяющее значение в аддитивных технологиях линейная точность при печати оценивалась по стандартному образцу (рис. 1).

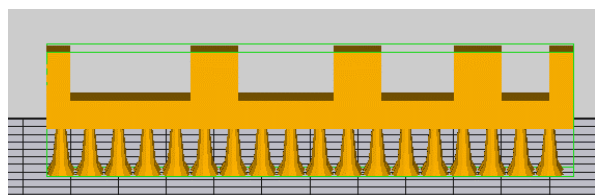


Рис. 1. Модель образца для оценки линейной точности

Fig. 1. Sample model for determining linear accuracy

Численные значения, приведенные в табл. 5, показывают, что использование анила камфоры позволяет получать образцы с меньшим отклонением от линейных размеров, чем при отсутствии в составе ФПК УФ-абсорбера или при использовании в качестве такового триазола. В целом, отклонение линейной точности не превышает 1% (табл. 6).

Необходимо отметить, что поглощение анила камфоры в УФ-диапазоне (рис. 2) в области максимума испускания (406–409 нм) меняется незначительно

(с 0.042 до 0.036), тогда как у триазола оно уменьшается более чем в два раза (с 0.056 до 0.024). По-видимому, это и является причиной большей линейной точности при печати с использованием в качестве УФ-абсорбера анила камфоры.

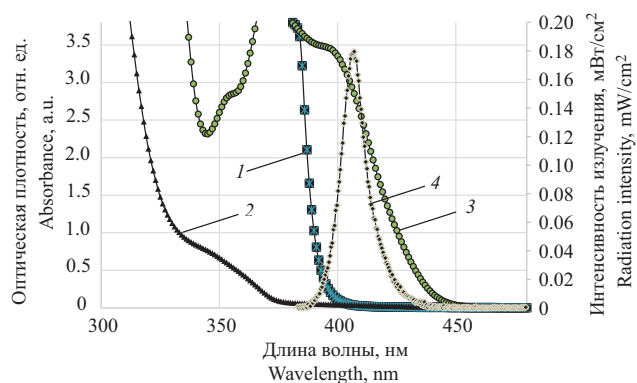


Рис. 2. УФ-спектры триазола (1), анила камфоры (2), фотоинициатора ВАРО (3) и спектр испускания источника излучения 3D-принтера (4)

Fig. 2. UV spectra of triazole (1), camphor anil (2), and photoinitiator BAPO (3); emission spectrum of the 3D printer radiation source (4)

Таблица 6. Результаты оценки линейной точности при печати

Table 6. Results of linear accuracy determination during printing

Заданный размер, мм Specified size, mm	Отклонение от заданного размера, % Deviation from specified size, %		
	Без абсорбера Without absorber	Триазол Triazole	Анил камфоры Camphor anil
Размеры блока Block dimensions			
55	1.22	1.29	1.00
5	0.93	1.00	0.09
8	1.11	1.42	0.64
Расстояние между выступами Distance between tabs			
5	−0.07	−0.11	−0.16
7.5	−0.05	−0.09	−0.05
10	−0.04	−0.05	−0.04
12.5	−0.09	−0.20	−0.04
Концевые выступы End tabs			
2.5	0.05	0.24	0.18
5	0.15	0.22	0.18
5	0.24	0.22	0.15
5	0.47	0.24	0.07
2.5	0.16	0.20	0.09

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, анализ совокупности полученных результатов подтверждает эффективность применения анила камфоры в составе ФПК в качестве УФ-абсорбера. При высокой линейной точности печати реализуемо получение густосетчатых полимеров, характеризующихся сохранением высоких уровней физико-механических характеристик и деформационной теплостойкости.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-20062, <https://rscf.ru/project/22-13-20062/> и гранта Администрации Волгоградской области по соглашению № 2 от 31.05.2024 г. с использованием парка аналитических приборов Центра коллективного пользования «Физико-химические методы исследования» Волгоградского государственного технического университета.

Acknowledgments

The study was funded by the Russian Science Foundation grant No. 22-13-20062, <https://rscf.ru/project/22-13-20062/>, and the Volgograd Oblast Administration grant under Agreement No. 2 dated May 31, 2024 using the park of analytical instruments of the Center for Collective Use “Physicochemical

Research Methods” of the Volgograd State Technical University.

Вклад авторов

Н.В. Сидоренко — идея исследования, измерения на ДСК, написание первоначального текста статьи.

М.А. Ваниев — корректировка плана эксперимента, окончательный текст статьи.

Ю.М. Мкртчян — 3D-печать, пост-обработка, определение свойств и линейной точности.

Н.А. Салыкин — синтез анила камфоры, приготовление ФПК, гель-золь анализ, обработка данных ДСК.

А.А. Вернигора — выделение и очистка анила камфоры.

И.А. Новиков — корректировка плана эксперимента, окончательный текст статьи.

Authors' contributions

N.V. Sidorenko — research concept, DSC measurements, initial manuscript drafting.

M.A. Vaniev — adjustment of the experimental plan, final manuscript preparation.

Iu.M. Mkrtchyan — 3D printing, post-processing, property determination, and linear accuracy determination.

N.A. Salykin — synthesis of camphor anil, preparation of photocurable composition, gel-sol analysis, DSC data processing.

A.A. Vernigora — extraction and purification of camphor anil.

I.A. Novakov — adjustment of the experimental plan, final manuscript preparation.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Al Rashid A., Ahmed W., Khalid M.Y., Koç M. Vat photopolymerization of polymers and polymer composites: Processes and applications. *Addit. Manuf.* 2021;47:102279. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102279>
2. Lalatovic A., Vaniev M.A., Sidorenko N.V., Gres I.M., Dyachenko D.Y., Makedonova Y.A. A review on Vat Photopolymerization 3D-printing processes for dental application. *Dent. Mater.* 2022;38(11):e284–e296. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2022.09.005>
3. Caussin E., Moussally C., Le Goff S., Fasham T., Troizier-Cheyne M., Tapie L., François P. Vat photopolymerization 3D printing in dentistry: A comprehensive review of actual popular technologies. *Materials*. 2024;17(4):950. <https://doi.org/10.3390/ma17040950>
4. Dileep C., Jacob L., Umer R., Butt H. Review of Vat photopolymerization 3D Printing of Photonic Devices. *Addit. Manuf.* 2024. P. 104189. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2024.104189>

REFERENCES

1. Al Rashid A., Ahmed W., Khalid M.Y., Koç M. Vat photopolymerization of polymers and polymer composites: Processes and applications. *Addit. Manuf.* 2021;47:102279. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102279>
2. Lalatovic A., Vaniev M.A., Sidorenko N.V., Gres I.M., Dyachenko D. Y., Makedonova Y.A. A review on Vat Photopolymerization 3D-printing processes for dental application. *Dent. Mater.* 2022;38(11):e284–e296. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2022.09.005>
3. Caussin E., Moussally C., Le Goff S., Fasham T., Troizier-Cheyne M., Tapie L., François P. Vat photopolymerization 3D printing in dentistry: A comprehensive review of actual popular technologies. *Materials*. 2024;17(4):950. <https://doi.org/10.3390/ma17040950>
4. Dileep C., Jacob L., Umer R., Butt H. Review of Vat photopolymerization 3D Printing of Photonic Devices. *Addit. Manuf.* 2024. P. 104189. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2024.104189>

5. Seo J.W., Kim G.M., Choi Y., Cha J.M., Bae H. Improving printability of digital-light-processing 3D bioprinting via photoabsorber pigment adjustment. *Int. J. Mol. Sci.* 2022;23(10):5428. <https://doi.org/10.3390/ijms23105428>
6. Gastaldi M., Cardano F., Zanetti M., Viscardi G., Barolo C., Bordiga S., Magdassi S., Fin A., Roppolo I. Functional dyes in polymeric 3D printing: applications and perspectives. *ACS Mater. Lett.* 2021;3(1):1–17. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.0c00455>
7. Kowsari K., Zhang B., Panjwani S., Chen Z., Hingorani H., Akbari S., Fang N.X., Ge Q. Photopolymer formulation to minimize feature size, surface roughness, and stair-stepping in digital light processing-based three-dimensional printing. *Addit. Manuf.* 2018;24:627–638. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.10.037>
8. Gong H., Bickham B.P., Woolley A.T., Nordin G.P. Custom 3D printer and resin for 18 μm $\times$ 20 μm microfluidic flow channels. *Lab Chip.* 2017;17(17):2899–2909. <https://doi.org/10.1039/c7lc00644f>
9. Endo A., Yamasaki S., Uno S. *Lithographic Printing Plate Precursor and Method of Producing Printing Plate*: USA Pat. US 7939240. Publ. 10.05.2011.
10. Kunita K., Yamasaki S. *Planographic Printing Plate Precursor Using a Polymerizable Composition*: Pat. EP 3182204. Publ. 21.06.2017.
11. Bail R., Hong J.Y., Chin B.D. Effect of a red-shifted benzotriazole UV absorber on curing depth and kinetics in visible light initiated photopolymer resins for 3D printing. *J. Ind. Eng. Chem.* 2016;38:141–145. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.04.017>
12. Kolb C., Lindemann N., Wolter H., SEXTL G. 3D-printing of highly translucent ORMOCER[®]-based resin using light absorber for high dimensional accuracy. *J. Appl. Polym. Sci.* 2021;138(3):49691. <https://doi.org/10.1002/app.49691>
13. Новаков И.А., Брунилин Р.В., Вернигора А.А., Давиденко А.В., Дешевов П.П., Навроцкий М.Б. *Способ получения анилов D-камфоры*: пат. 2750161 РФ. Заявка № 2020140906; заявл. 11.12.2020; опубл. 22.06.2021.
14. Chesnokov S.A., Zakharina M.Y., Shaplov A., Lozinskaya E.I., Malysheva I.A., Abakumov G.A., Vidal F., Vygodskii Y.S. Photopolymerization of Poly (ethylene glycol) dimethacrylates: The influence of ionic liquids on the formulation and the properties of the resultant polymer materials. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2010;48(11):2388–2409. <https://doi.org/10.1002/pola.24008>
15. Буравов Б.А., Аль-Хамзави А., Боцкарев Е.С., Гричишкина Н.Х., Борисов С.В., Сидоренко Н.В., Тужиков О.И., Тужиков О.О. Синтез новых фотоотверждаемых фосфорсодержащих олигоэфирметакрилатов со спейсером в структуре. *Тонкие химические технологии.* 2022;17(5): 410–426. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-5-410-426>
16. Сидоренко Н.В., Мкртчян Ю.М., Ваниев М.А., Попов Н.И., Вернигора А.А., Давиденко А.В., Салыкин Н.А., Новаков И.А. *Использование анилов D-камфоры в качестве УФ-абсорберов фотополимеризующихся композиций для 3D-печати*: пат. 2794337 РФ. Заявка № 2022132607А; заявл. 13.12.2022; Опубл. 17.04.2023.
17. Сивергин Ю.М., Перникис Р.Я., Киреева С.М. *Поликарбонат(мет)акрилаты*. Рига: Зинатне; 1988. 213 с. ISBN 5-7966-0036-2
18. Matveeva I.A., Shashkova V.T., Lyubimov A.V., Lyubimova G.V., Koltsova L.S., Shienok A.I., Zaichenko N.L., Levin P.P. Luminescent Properties of Polycarbonate Methacrylates Containing Organic Fluorescent Dyad. *Coatings.* 2023;13(6):1071. <https://doi.org/10.3390/coatings13061071>
5. Seo J.W., Kim G.M., Choi Y., Cha J.M., Bae H. Improving printability of digital-light-processing 3D bioprinting via photoabsorber pigment adjustment. *Int. J. Mol. Sci.* 2022;23(10):5428. <https://doi.org/10.3390/ijms23105428>
6. Gastaldi M., Cardano F., Zanetti M., Viscardi G., Barolo C., Bordiga S., Magdassi S., Fin A., Roppolo I. Functional dyes in polymeric 3D printing: applications and perspectives. *ACS Mater. Lett.* 2021;3(1):1–17. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.0c00455>
7. Kowsari K., Zhang B., Panjwani S., Chen Z., Hingorani H., Akbari S., Fang N.X., Ge Q. Photopolymer formulation to minimize feature size, surface roughness, and stair-stepping in digital light processing-based three-dimensional printing. *Addit. Manuf.* 2018;24:627–638. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.10.037>
8. Gong H., Bickham B.P., Woolley A.T., Nordin G.P. Custom 3D printer and resin for 18 μm $\times$ 20 μm microfluidic flow channels. *Lab Chip.* 2017;17(17):2899–2909. <https://doi.org/10.1039/c7lc00644f>
9. Endo A., Yamasaki S., Uno S. *Lithographic Printing Plate Precursor and Method of Producing Printing Plate*: USA Pat. US 7939240. Publ. 10.05.2011.
10. Kunita K., Yamasaki S. *Planographic Printing Plate Precursor Using a Polymerizable Composition*: Pat. EP 3182204. Publ. 21.06.2017.
11. Bail R., Hong J.Y., Chin B.D. Effect of a red-shifted benzotriazole UV absorber on curing depth and kinetics in visible light initiated photopolymer resins for 3D printing. *J. Ind. Eng. Chem.* 2016;38:141–145. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.04.017>
12. Kolb C., Lindemann N., Wolter H., SEXTL G. 3D-printing of highly translucent ORMOCER[®]-based resin using light absorber for high dimensional accuracy. *J. Appl. Polym. Sci.* 2021;138(3):49691. <https://doi.org/10.1002/app.49691>
13. Novakov I.A., Brunilin R.V., Vernigora A.A., Davidenko A.V., Deshevov P.P., Navrotskii M.B. *Method for Producing D-Camphor Anils*: RF Pat. 2750161. Publ. 22.06.2021 (in Russ.).
14. Chesnokov S.A., Zakharina M.Y., Shaplov A., Lozinskaya E.I., Malysheva I.A., Abakumov G.A., Vidal F., Vygodskii Y.S. Photopolymerization of Poly (ethylene glycol) dimethacrylates: The influence of ionic liquids on the formulation and the properties of the resultant polymer materials. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2010;48(11):2388–2409. <https://doi.org/10.1002/pola.24008>
15. Buravov B.A., Al-Khamzawi A., Bochkarev E.S., Grichishkina N.Kh., Borisov S.V., Sidorenko N.V., Tuzhikov O.I., Tuzhikov O.O. Synthesis of new photo-cured phosphorus-containing oligoester methacrylates with a spacer in the structure. *Fine Chem. Technol.* 2022;17(5):410–426. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-5-410-426>
16. Sidorenko N.V., Mkrtychyan Yu.M., Vaniev M.A., Popov N.I., Vernigora A.A., Davidenko A.V., Salykin N.A., Novakov I.A. *Use of D-Camphor Anils as UV Absorbers of Photopolymerizable Compositions for 3D Printing*: RF Pat. 2794337. Publ. 17.04.2023 (in Russ.).
17. Sivergin Yu.M., Pernikis R.Ya., Kireeva S.M. *Polikarbonat(met)akrilaty (Polycarbonate(met)acrylates)*. Riga: Zinatne; 1988. 213 p. (in Russ.). ISBN 5-7966-0036-2
18. Matveeva I.A., Shashkova V.T., Lyubimov A.V., Lyubimova G.V., Koltsova L.S., Shienok A.I., Zaichenko N.L., Levin P.P. Luminescent Properties of Polycarbonate Methacrylates Containing Organic Fluorescent Dyad. *Coatings.* 2023;13(6):1071. <https://doi.org/10.3390/coatings13061071>

Об авторах

Сидоренко Нина Владимировна, к.т.н., доцент кафедры «Химия и технология переработки эластомеров», ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: nvsidorenko@vstu.ru. ResearcherID A-9544-2014, Scopus Author ID 16308435400, SPIN-код РИНЦ 5155-3692, <https://orcid.org/0000-0002-6113-290X>

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

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

Салыкин Никита Андреевич, специалист (спектроскопия и термический анализ), Центр аналитической поддержки НИОКР, ООО «СИБУР-ИННОВАЦИИ», ПАО «СИБУР Холдинг» (634067, Россия, г. Томск, Кузовлевский тракт, д. 2, стр. 270). E-mail: behefun@gmail.com. Scopus Author ID 57415508300, SPIN-код РИНЦ 7262-9636, <https://orcid.org/0000-0003-3380-0568>

Вернигора Андрей Александрович, старший преподаватель, кафедра «Органическая химия», ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: vernigora.andreyu@gmail.com. Scopus Author ID 57191338560, SPIN-код РИНЦ 8776-4755, <https://orcid.org/0000-0001-6456-0910>

Новиков Иван Александрович, академик Российской академии наук, д.х.н., профессор, президент, заведующий кафедрой «Аналитическая, физическая химия и физико-химия полимеров», ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: president@vstu.ru. Scopus Author ID 7003436556, ResearcherID I-4668-2015, SPIN-код РИНЦ 2075-5298, <https://orcid.org/0000-0002-0980-6591>

About the Authors

Nina V. Sidorenko, Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Chemistry and Processing Technology of Elastomers, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: nvsidorenko@vstu.ru. ResearcherID A-9544-2014, Scopus Author ID 16308435400, RSCI SPIN-code 5155-3692, <https://orcid.org/0000-0002-6113-290X>

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

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

Nikita A. Salykin, Specialist (Spectroscopy and Thermal Analysis), Analytical R&D Support Center of SIBUR-INNOVATIONS LLC, SIBUR Holding (2, bld. 270, Kuzovlevsky tract, Tomsk, 634067, Russia). E-mail: behefun@gmail.com. Scopus Author ID 57415508300, RSCI SPIN-code 7262-9636, <https://orcid.org/0000-0003-3380-0568>

Andrey A. Vernigora, Senior Lecturer, Organic Chemistry Department, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: vernigora.andreyu@gmail.com. Scopus Author ID 57191338560, RSCI SPIN-code 8776-4755, <https://orcid.org/0000-0001-6456-0910>

Ivan A. Novakov, Academician at the Russian Academy of Sciences, Dr. Sci. (Chem.), Head of the Department of Analytical, Physical Chemistry and Physical Chemistry of Polymers, President of the Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: president@vstu.ru. Scopus Author ID 7003436556, ResearcherID I-4668-2015, RSCI SPIN-code 2075-5298, <https://orcid.org/0000-0002-0980-6591>

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

УДК 541.68

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-2-146-155>

EDN DTICXX



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Газопроницаемость пленок на основе смесей полиэтиленов низкой плотности – сэвиленов с целлюлозосодержащими наполнителями

П.Г. Шеленков^{1,2,✉}, П.В. Пантюхов^{1,2}, А.А. Ольхов^{1,2}, А.А. Попов^{1,2}

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

² Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва, 115054 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: shell1183@mail.ru

Аннотация

Цели. Изучение свойств газопроницаемости биокompозитных материалов на основе синтетических полимеров и природных наполнителей.

Методы. Объектами исследования являлись смеси полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) и сополимера этилена с винилацетатом (СЭВА), при различном соотношении ПЭНП/СЭВА, а также биокompозиты на основе данных полимеров с природными целлюлозосодержащими наполнителями (древесная мука (ДМ) и микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ)). У полученных композитов манометрическим методом определяли коэффициенты газопроницаемости, диффузии и растворимости по кислороду. Рассматривалась зависимость диффузионных свойств полимерных смесей состава ПЭНП/СЭВА и биокompозитов состава ПЭНП/СЭВА/природный наполнитель от содержания СЭВА в композитах.

Результаты. Показано, что с увеличением содержания СЭВА в полимерной матрице увеличивается коэффициент газопроницаемости, коэффициент диффузии кислорода и его растворимость. Показана разница диффузионных характеристик биокompозиционных материалов, полученных с использованием твердых частиц наполнителей, существенно различающихся по своей форме. Дана интерпретация полученных результатов, объясняющая снижение диффузии повышением жесткости биокompозитов.

Выводы. С повышением содержания СЭВА в смеси с ПЭНП линейно увеличивается газопроницаемость по кислороду. Также при этом увеличивается диффузия и растворимость кислорода в пленке. При введении целлюлозосодержащего наполнителя, газопроницаемость композитов падает практически в два раза. Очевидно, что снижение газопроницаемости связано с морфологией частиц наполнителя, увеличивающего путь молекулам газа. Растворимость кислорода для композитов с МКЦ и ДМ не одинакова, что связано с формой частиц наполнителей. Шероховатые и более вытянутые частицы ДМ формируют более жесткую, менее проницаемую структуру биокompозита, чем гладкие сферические частицы МКЦ.

Ключевые слова

газопроницаемость, диффузия, микрокристаллическая целлюлоза, древесная мука, смеси сополимера этилена с винилацетатом, биокompозиты

Поступила: 03.10.2024

Доработана: 29.11.2024

Принята в печать: 21.02.2025

Для цитирования

Шеленков П.Г., Пантюхов П.В., Ольхов А.А., Попов А.А. Газопроницаемость пленок на основе смесей полиэтиленов низкой плотности – сэвиленов с целлюлозосодержащими наполнителями. *Тонкие химические технологии*. 2025;20(2):146–155. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-2-146-155>

RESEARCH ARTICLE

Gas permeability of films based on low-density polyethylene–ethylene-vinyl acetate blends with cellulosic fillers

Pavel G. Shelenkov^{1,2}✉, Petr V. Pantyukhov^{1,2}, Anatoly A. Olkhov^{1,2}, Anatoly A. Popov^{1,2}

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

² Plekhanov Russian University of Economics, Moscow, 117997 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: shell1183@mail.ru

Abstract

Objectives. The work set out to characterize the gas permeability properties of biocomposite materials based on synthetic polymers and natural fillers.

Methods. The studied materials were blends of low-density polyethylene (LDPE) and ethylene–vinyl acetate (EVA) copolymer, with different LDPE/EVA ratios, as well as biocomposites based on these polymers with natural cellulosic fillers (wood flour (WF) and microcrystalline cellulose (MCC)). The coefficients of gas permeability, diffusion, and oxygen solubility were determined in the obtained composites using the manometric method. The dependence of the diffusion properties of LDPE/EVA blends and biocomposites made of LDPE/EVA/natural filler on the EVA content in the composite was considered.

Results. We demonstrated that, as the EVA content in the polymer matrix increases, so also do its solubility and coefficients of gas permeability and oxygen diffusion. The variation in the diffusion characteristics of biocomposite materials obtained using solid filler particles that differ significantly in shape is characterized. The presented interpretation of the obtained results explains the decrease in diffusion in terms of increased rigidity of biocomposites.

Conclusions. An increase in the EVA content in blends with LDPE leads to a linear increase in the gas permeability for oxygen, as well as enhanced diffusion and solubility of oxygen in the film. Upon adding a cellulosic filler, the gas permeability of the composites drops almost twofold. The decrease in gas permeability is associated with the morphology of the filler particles increasing the path of gas molecules. Oxygen solubility for composites with MCC and WF is not the same due to the shape of the filler particles. Rough and more elongated WF particles form a more rigid, less permeable structure of the biocomposite than smooth spherical MCC particles.

Keywords

gas permeability, diffusion, microcrystalline cellulose, wood flour, ethylene-vinyl acetate copolymer blends, biocomposites

Submitted: 03.10.2024

Revised: 29.11.2024

Accepted: 21.02.2025

For citation

Shelenkov P.G., Pantyukhov P.V., Olkhov A.A., Popov A.A. Gas permeability of films based on low-density polyethylene–ethylene-vinyl acetate blends with cellulosic fillers. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2025;20(2):146–155. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-2-146-155>

ВВЕДЕНИЕ

Полиэтилен является наиболее инертным полиолефином, который медленно подвергается разложению в окружающей среде [1]. При этом он удерживает первенство по объемам выпуска среди всего класса полиолефинов. Этот материал сочетает в себе ценные свойства, которые и обусловили широкое применение полиэтилена в промышленности и в быту [2]. Он не вступает в реакцию со щелочами, устойчив к кислотам и солям, а также инертен к действию микробиоты из окружающей среды [3–4]. При этом, полиэтилен обладает газо- и паропроницаемостью. Пропускание газа через пленки может рассматриваться как

диффузия жидкости в 2 этапа. На первом этапе диффузант уравнивается поверхностью пленки. На втором этапе он диффундирует в направлении более низкого химического потенциала. Газопроницаемость пленок определяет возможность (или невозможность) использования материала для упаковочных целей. Для одних упакованных продуктов газопроницаемость пленки должна быть высокой, для других, наоборот, минимальной [5]. Таким образом, данная характеристика определяет сферу применения материала [6]. Скорость газопропускания пленки в значительной степени зависит от температуры [7]. Так, Р. Ахвенанен [8] предлагал проводить исследование автоматической упаковки при

10, 15, 20 и 25°C, поэтому скорости газопроницаемости O_2 и CO_2 выбранных пленок и пленочных ламинатов определялись при этих температурах. Затем, как отмечают авторы [9], была предпринята попытка применения уравнения Аррениуса для разработки моделей прогнозирования скорости газопропускания выбранных полимерных пленок и пленочных слоистых материалов при различных температурах. Обнаружено, что толщина пленки и температура испытания значительно влияют на газопроницаемость. Однако на скорость газопропускания пленок больше влияет толщина пленки, чем температура.

Недавнее исследование показало, что у некоторых частично кристаллизующихся полимеров (гутаперча, полиэтилен, полиамид) после достижения предельной ориентации макромолекул, газопроницаемость уменьшается в связи с дополнительным повышением степени кристалличности, либо с увеличением плотности упаковки аморфных областей полимеров [10].

Изменение значений газопроницаемости (P) обусловлено изменением коэффициента диффузии (D), в то время как коэффициент растворимости газов при сорбции пленкой органических растворителей существенно не изменяется. На значения газопроницаемости полиэтилена для O_2 , N_2 , CO_2 относительная влажность газов не влияет. Газопроницаемость смеси газов часто зависит от высокой растворимости одного из входящих в смесь газов. Так, П.В. Козлов и Г.И. Брагинский в исследовании полиэтилена по отношению к смеси этана с бутаном-4 показали, что проницаемость смеси увеличивается с ростом концентрации бутана по сравнению с расчетной (по исходным коэффициентам P) [11]. Аномалия значений коэффициентов газопроницаемости и диффузии CO_2 связана с высокими значениями сорбции углекислого газа полиэтиленом. Это явление также отмечалось и в других работах.

Многие исследователи получали объемные нанокompозитные структуры путем введения в полимерные матрицы наночастиц, т.е. наполнителей, имеющих по крайней мере один размер меньше 100 нм. Это оказалось одним из наиболее перспективных направлений в разработке упаковочных материалов с улучшенными массообменными свойствами. Ожидаемая роль данных включений заключается в достижении значительного снижения массообменных свойств по сравнению с исходной матрицей. Частицы наполнителей выполняют роль физических препятствий для диффузии и проникновения диффундирующих молекул, которые должны следовать более извилистым путем. Данное явление называется эффектом извилистости или увеличением длины диффузионного пути. Н.Н. Барашковым [12] был сделан вывод, что

извилистость — основной механизм, предложенный для объяснения снижения проницаемости нанокompозитов, — часто не позволяет объяснить влияние наночастиц на барьерные свойства нанокompозитов.

Отметим, что анализ современного опыта, публикуемого на различных профильных форумах, сайтах организаций, а также в научных журналах, позволяет сделать вывод о том, что в настоящее время применение биоразлагаемых композитов и полимеров, полученных из различных возобновляемых источников, являются предпочтительным [13]. Использование экологически чистых материалов помогает защитить окружающую среду, поскольку эти материалы быстро в ней разлагаются. Таким образом, в последние годы количество продуктов, производимых из возобновляемых ресурсов, стремительно растет. Области применения экологически чистых продуктов включают упаковку пищевых продуктов, доставку лекарств, тканевую инженерию, медицинские имплантаты, композитные технологии и экологически чистые сорбенты [14].

Следует отметить, что в последние годы интерес к использованию биоразлагаемых материалов растет благодаря их экологичности, возобновляемости и безвредности для окружающей среды. Кроме того, некоторые специфичные свойства, такие как низкая токсичность и плотность, биосовместимость и биоразлагаемость, способствуют замещению ими синтетических материалов. Некоторые авторы отмечают важность целлюлозы, хитина и крахмала для создания экологически чистых композитов [15, 16]. Эти наполнители сыграли значительную роль в успехе разработки композитов высокой прочности [17].

В работе [18] в полипропилен вводили лигносульфонаты (побочный продукт переработки древесины), что привело к повышению термической стойкости. А введение свыше 50 мас. % древесной муки (ДМ) в сополимер этилена с винилацетатом (СЭВА) [19] значительно повысило термоокислительную стойкость материала за счет диффузии полифенольных компонентов (природных антиоксидантов) из древесины в синтетический полимер при компаундировании. Таким образом, биокompозиты с компонентами древесины хорошо защищены от окислительной деградации при переработке и могут выдерживать несколько циклов вторичной переработки.

Известно множество работ, посвященных изучению композитов полиэтилена с природными полимерными наполнителями, такими как крахмал, целлюлоза, целлюлозосодержащие частицы, хитозан и другие [20–23]. Данные композиты создаются с целью придания биоразлагаемых свойств традиционным полиолефинам. Для улучшения адгезии между полярным природным наполнителем и неполярной полиэтиленовой матрицей вводят совмещающие

добавки (компатибилизаторы). Одной из таких добавок является СЭВА. В наших предыдущих работах были получены и исследованы суперконцентраты на основе СЭВА, наполненные ДМ и микрокристаллической целлюлозой (МКЦ) [24–26]. В данной работе исследованы биокомпозиты, изготовленные из ранее полученных суперконцентратов, путем разбавления полиэтиленом низкой плотности (ПЭНП). В работе [27] были исследованы биокомпозиты с содержанием ДМ 30, 40, 50, 60, 70 мас. %. При содержании наполнителя выше 30 мас. % наблюдалось значительное снижение комплекса механических характеристик. В данной работе содержание наполнителя для всех биокомпозитов было выбрано 30 мас. %, поскольку это предельное содержание наполнителя в полимерной матрице при сохранении приемлемых эксплуатационных и технологических характеристик. Целью работы было изучение их газопроницаемости для определения возможных сфер применения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для изготовления композитов были использованы ПЭНП марки 10803-020 производства *Уфаоргсинтез* (Россия), СЭВА марки EVA EA 28025 фирмы *LG Chem* (Южная Корея). В качестве наполнителей были использованы МКЦ марки 101 производства

ПО Прогресс (Кемерово, Россия) и ДМ, представляющая собой смесь хвойных и лиственных деревьев, предоставленная *ООО «Новотон»* (Москва, Россия). Наполнители предварительно были просушены при температуре 105°C до постоянной массы (~5 ч), затем просеяны через сито с диаметром ячейки 100 мкм. В табл. 1 представлен состав наполнителей, в табл. 2 приведены характеристики исходных синтетических полимеров (ПЭНП и СЭВА).

Были созданы двойные (ПЭНП/СЭВА) и тройные (ПЭНП/СЭВА/наполнитель) композиты, с различным соотношением ПЭНП/СЭВА в смеси (табл. 3).

Композиты изготавливали на лабораторных обогреваемых вальцах UBL6175BL (*Dongguan BaoPin International Precision Instruments Co.*, Китай), при температуре валков 130 и 150°C и скорости смешения 8 об/мин. Полученные композиты измельчали при помощи ножевой мельницы РМ 120 (*ООО «Вибротехник»*, Россия) и подвергали термическому прессованию с помощью пресса GT-7014-H, (*Gotech Testing Machines Inc.*, Тайвань) при температуре 140°C и усилии смыкания плит 15 тонн в течение 2 мин; охлаждение происходило на воздухе. В результате были получены пленки толщиной 250–270 мкм, которые затем использовались для определения плотности и газопроницаемости по кислороду.

Таблица 1. Характеристики наполнителей

Table 1. Characteristics of fillers

Наполнитель Filler	Целлюлоза, % Cellulose, %	Лигнин, % Lignin, %	Пентозаны, % Pentosans, %	Прочее, % Others, %
Древесная мука (ДМ) Wood flour (WF)	46	20	29	5
Микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ) Microcrystalline cellulose (MCC)	100	–	–	–

Таблица 2. Характеристики синтетических полимеров

Table 2. Characteristics of synthetic polymers

№	Полимер Polymer	Содержание групп винилацетата Vinyl acetate group content		Показатель текучести расплава (ПТР), г/10 мин Melt flow index (MFI), g/10 min	Прочность при разрыве, МПа Tensile strength, MPa	Относительное удлинение при разрыве, % Elongation at break, %	Плотность, г/см ³ Density, g/cm ³
		мас. % wt %	мол. % mol. %				
1	СЭВА 28025 EVA 28025	28	11	24.8–25.2	>12.0	>850	0.950–0.952
2	ПЭНП 10803-020 LDPE 10803-020	–	–	1.8–2.2	>12.2	>550	0.917–0.920

Таблица 3. Соотношение компонентов в двойных (ПЭНП/СЭВА) и тройных (ПЭНП/СЭВА/наполнитель) композитах**Table 3.** Component ratios in binary (LDPE/ EVA) and ternary (LDPE/ EVA/filler) composites

Двойные композиты Binary composites			
№	Содержание ПЭНП, мас. % LDPE content, wt %	Содержание СЭВА, мас. % EVA content, wt %	
1	100	0	
2	80	20	
3	70	30	
4	60	40	
5	50	50	
6	40	60	
7	20	80	
8	0	100	
Тройные композиты Ternary composites			
№	Природный наполнитель, мас. % Natural filler, wt %	Соотношение ПЭНП /СЭВА в полимерной матрице LDPE/ EVA ratio in the polymer matrix	
		ПЭНП, мас. % LDPE, wt %	СЭВА, мас. % EVA, wt %
1	30	70	0
2		57	13
3		50	20
4		40	30
5		35	35
6		0	70

Газопроницаемость измеряли на приборе VAC-V1 (Labthink Inc., Китай) в соответствии со стандартом ISO 15105-2:2003¹. Газопроницаемость измеряли по кислороду (O₂) при температуре в камере 30°C в диапазоне измерения от 0 до 100000 см³/м² · 24 ч · 0.1 МПа. Помимо коэффициента газопроницаемости, также определяли коэффициент диффузии и коэффициент растворимости. В ISO 15105-2:2003 представлена формула для расчета газопроницаемости:

$$GTR = \frac{V_C}{R \cdot T \cdot P_h \cdot A} \cdot \frac{dp}{dt},$$

где GTR (Gas Transmission Rate) — скорость переноса газа; V_C — объем камеры нижнего давления, л;

T — температура, К; P_h — давление газа в камере высокого давления, Па; A — площадь образца, через который проходит газ диффузанта, м²; R — универсальная газовая постоянная, Дж·К⁻¹·моль⁻¹; $\frac{dp}{dt}$ — изменение давления за единицу времени в камере низкого давления, Па/с. При умножении GTR на среднюю толщину образца, получаем коэффициент газопроницаемости P.

Микрофотографии частиц наполнителей были получены с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Использовался сканирующий электронный микроскоп Vega 3SB (TESCAN GROUP, Чехия), ускоряющее напряжение — 20 кВ, рабочее расстояние от 9 до 15 мм, покрытие платиной.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе была изучена газопроницаемость по кислороду пленок двойных (ПЭ/СЭВА) и тройных композитов (ПЭ/СЭВА/наполнитель). На рис. 1 приведены зависимости коэффициента газопроницаемости от содержания СЭВА в полимерной матрице для двойных и тройных композитов. С увеличением содержания СЭВА в двойных смесях с ПЭНП повышаются значения коэффициента газопроницаемости, данная зависимость имеет линейный вид.

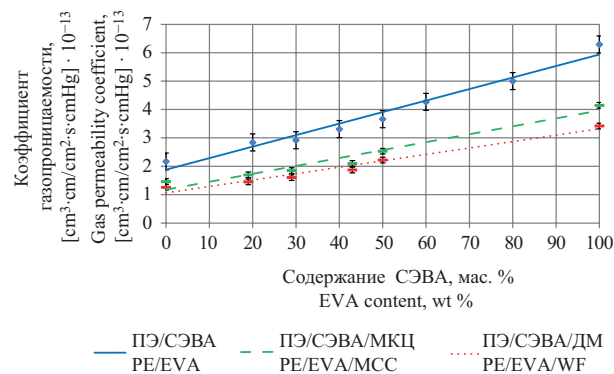


Рис. 1. Зависимость коэффициента газопроницаемости кислорода от содержания СЭВА в полимерной матрице. ПЭ — полиэтилен; СЭВА — сополимер этилена с винилацетатом; МКЦ — микрокристаллическая целлюлоза; ДМ — древесная мука

Fig. 1. Dependence of oxygen gas permeability coefficient on EVA content in the polymer matrix. PE is polyethylene; EVA is ethylene–vinyl acetate; MCC is microcrystalline cellulose; WF is wood flour

¹ ISO 15105-2:2003. Международный стандарт. Пластмассы. Пленка и листы. Определение скорости проникновения газов. Часть 2. Метод равного давления. М.: Стандартиформ; 2010. 12 с. [ISO 15105-2:2003. Interstate Standard. Plastics. Film and sheeting. Determination of gas-transmission rate. Part 2: Equal-pressure method. Moscow: Standartinform; 2010. 12 p. (in Russ.).]

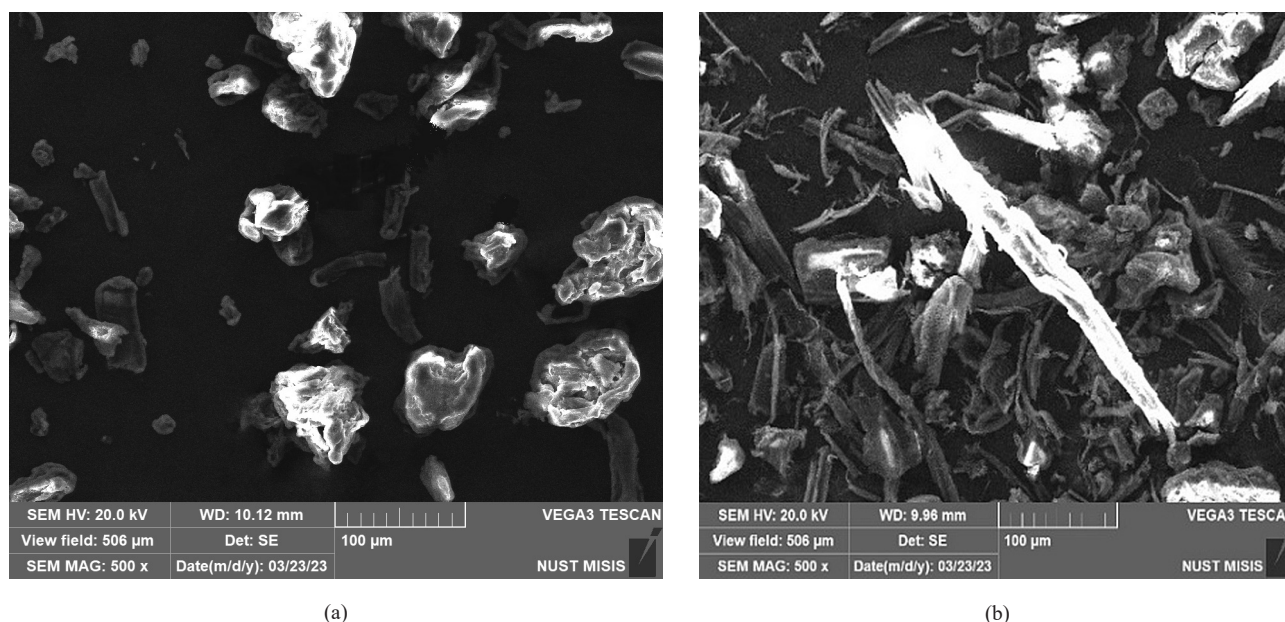


Рис. 2. Фото частиц наполнителя, полученные методом СЭМ: (а) МКЦ, (б) ДМ

Fig. 2. Microphotographs of filler particles: (a) MCC, (b) WF. Scanning electron microscopy (SEM)

При введении 30 мас. % природного наполнителя газопроницаемость падает почти в два раза. У композитов с ДМ газопроницаемость меньше, чем у композитов с МКЦ. При этом тип зависимости не изменяется, введение наполнителя не влияет на вид кривой. Разность значений коэффициентов газопроницаемости для композитов с МКЦ и ДМ можно объяснить различной морфологией частиц наполнителя. Было проведено исследование формы и размеров частиц наполнителя при помощи СЭМ. Микрофотографии частиц наполнителей представлены на рис. 2.

Частицы ДМ более вытянутые и разветвленные, в то время как частицы МКЦ имеют более сферическую форму и гладкую поверхность. Соответственно, чем больше длина частицы наполнителя, тем больше длина диффузионного пути газа, проходящего через пленку. При изготовлении пленок методом прессования, частицы ДМ располагаются равномерно в ее плоскости, то есть перпендикулярно направлению движению кислорода, проходящего через пленку. В статье [28] было показано, что в осевом направлении волокон древесины скорость диффузии была на 1 или 2 порядка выше, чем при радиальном. Диффузия кислорода через древесину изучалась в работе [29], посвященной оценке окисления вина, хранящегося длительное время в дубовых бочках. В работе показано, что скорость диффузии кислорода через древесину очень низкая и зависит от вида древесины. Примерная схема пути газа через пленки со сферическими

и цилиндрическими частицами наполнителей представлена на рис. 3. Также на длину диффузионного пути кислорода может влиять площадь контакта частиц наполнителя с полимерной матрицей. При большей площади контакта с наполнителем свободный объем полимера меньше. Поверхность раздела биокompозитов из полиэтилена с ДМ, а также структура биокompозитов на основе полиэтилена, наполненных ДМ или стеблями масличного льна изучались в работе [30]. При уменьшении свободного объема полимера газопроницаемость должна снижаться. Этими факторами объясняется меньшая газопроницаемость биокompозитов с ДМ по сравнению с МКЦ. В работе [30] было показано, что биокompозиты с ДМ значительно поглощали кислород. Сорбцией кислорода с окислением низкомолекулярных веществ можно объяснить более низкую газопроницаемость биокompозитов с ДМ.

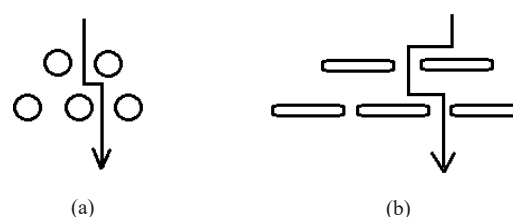


Рис. 3. Модель диффузии молекулы газа в полимере, наполненном частицами сферической (а) и цилиндрической (б) формы

Fig. 3. Model of diffusion of a gas molecule in a polymer filled with particles of spherical (a) and cylindrical (b) shapes

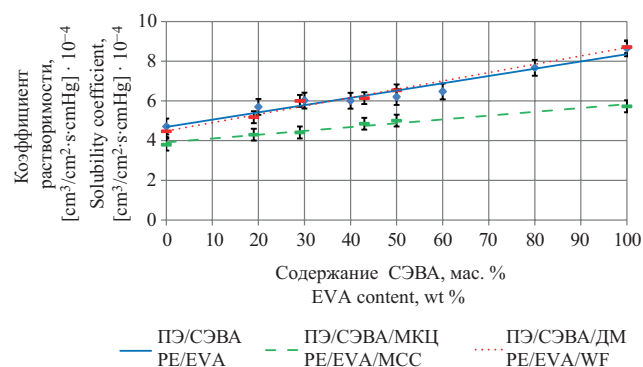


Рис. 4. Зависимость коэффициента растворимости кислорода от содержания СЭВА в полимерной матрице

Fig. 4. Dependence of oxygen solubility coefficient on EVA content in the polymer matrix

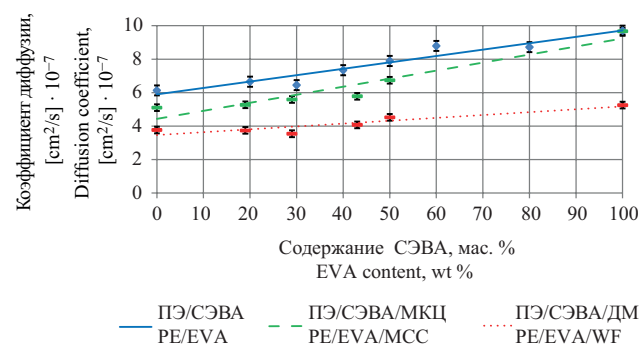


Рис. 5. Зависимость коэффициента диффузии кислорода от содержания СЭВА в полимерной матрице

Fig. 5. Dependence of oxygen diffusion coefficient on EVA content in the polymer matrix

На рис. 4 и 5 представлены зависимости коэффициента диффузии и коэффициента растворимости кислорода в пленках тройных и двойных композитов от содержания СЭВА в полимерной матрице. С увеличением содержания СЭВА в смеси наблюдается линейный рост значений данных двух параметров. Растворимость кислорода в биокompозитах, содержащих ДМ, такая же, как и в композитах без наполнителя, а присутствие частиц МКЦ заметно снижает растворимость кислорода в композите. Фрагменты макромолекул СЭВА обладают определенной подвижностью и могут смещаться при внедрении молекул газа. Это происходит для чистого полимера и для биокompозитов с МКЦ. Более жесткие полимерные цепи имеют меньшую мобильность. Биокompозиты с частицами ДМ менее эластичные (более жесткие), что видно при сравнении их механических характеристик. Так, в работе [24] было показано, что удлинение при разрыве у биокompозитов с ДМ примерно в 5 раз ниже, чем с МКЦ. При этом модуль упругости биокompозитов с ДМ значительно выше, чем у композитов с МКЦ (табл. 4). Предварительно, до создания тройных биокompозитов,

проводили исследования изменения модуля упругости у высоконаполненных двойных биокompозитов СЭВА с природными наполнителями (ДМ и МКЦ). В табл. 4 представлены значения модуля упругости высоконаполненных биокompозитов с содержанием наполнителя (ДМ или МКЦ) 50 мас. %. Представленные значения позволяют заключить, что биокompозиты с ДМ намного жестче, чем биокompозиты с МКЦ. Видно, что у композитов с ДМ модуль выше. Из-за увеличенной жесткости биокompозитов с ДМ и увеличения длины пути молекул диффундирующего газа наблюдается значительная разница с исходной полимерной матрицей по коэффициенту диффузии (рис. 5).

Таблица 4. Модуль упругости у композитов на основе СЭВА 28025

Table 4. Modulus of elasticity of EVA 28025 based composites

Модуль упругости при растяжении, МПа Tensile modulus of elasticity, MPa		
Без наполнителя Without filler	МКЦ 50 мас. % MCC 50 wt %	ДМ 50 мас. % WF 50 wt %
23 ± 2	108 ± 5	176 ± 5

Полученные результаты имеют важное значение не только для физической химии полимеров, но и прикладное значение. Биокompозиты могут использоваться в качестве сырья для производства упаковочных пленок, при этом показатель газопроницаемости кислорода для таких изделий имеет решающее значение, определяя сроки хранения продуктов питания. Зная зависимости газопроницаемости от формы частиц наполнителя и варьируя их форму и содержание в полимерной матрице композита, возможно создавать биокompозиционные материалы с заданными параметрами газопроницаемости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе были изучены диффузионные свойства биокompозиционных материалов на основе ПЭНП и СЭВА, наполненных МКЦ или ДМ. Установлено, что с повышением содержания СЭВА в смеси с ПЭНП линейно увеличивается газопроницаемость по кислороду. Также при этом увеличиваются коэффициенты диффузии и растворимости кислорода в пленке. При введении целлюлозосодержащего наполнителя газопроницаемость композитов падает практически в два раза. Снижение газопроницаемости, вероятно, связано с морфологией частиц наполнителя. Растворимость кислорода для композитов с МКЦ и ДМ не одинакова, это также может быть связано с морфологией частиц наполнителей. Шероховатые и более вытянутые

частицы ДМ формируют более жесткую и менее проницаемую структуру, чем гладкие сферические частицы МКЦ. Установленные закономерности могут быть использованы для оценки и прогнозирования барьерных свойств пленочных материалов из биокомпозитов с наполнителями различной морфологии.

Благодарности

А.А. Ольхов благодарит ФГБОУ ВО «РЭУ им. Г.В. Плеханова» за финансовую поддержку.

Acknowledgments

A.A. Olkhov thanks Plekhanov Russian University of Economics for financial support.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chamas A., Moon H., Zheng J., Qiu Y., Tabassum T., Jang J.H., Abu-Omar M., Scott S.L., Suh S. Degradation Rates of Plastics in the Environment. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2020;8(9):3494–3511. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06635>
2. Wang Y., Feng G., Lin N., Lan H., Li Q., Yao D., Tang J. A review of degradation and life prediction of polyethylene. *Appl. Sci.* 2023;13(5):3045. <https://doi.org/10.3390/app13053045>
3. Ali S.S., Elsamahy T., Al-Tohamy R., Zhu D., Mahmoud Y.A.G., Koutra E., Metwally M.A., Kornaros M., Sun J. Plastic wastes biodegradation: Mechanisms, challenges and future prospect. *Sci. Total Environ.* 2021;780:146590. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146590>
4. Tiago G.A.O., Mariquito A., Martins-Dias S., Marques A.C. The problem of polyethylene waste – recent attempts for its mitigation. *Sci. Total Environ.* 2023;892:164629. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.164629>
5. Kantelberg R., Achenbach T., Kirch A., Reineke S. In-plane oxygen diffusion measurements in polymer films using time-resolved imaging of programmable luminescent tags. *Sci. Rep.* 2024;14(1):5826. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-56237-5>
6. *Полимерные пленки*; пер. с англ.; под ред. Г.Е. Заикова. СПб.: Профессия; 2010. 352 с.
7. Exama A., Arul J., Lencki R.W., Lee L.Z., Toupin C. Suitability of plastic films for modified atmosphere packaging of fruits and vegetables. *J. Food Sci.* 1993;58(6):1365–1370. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1993.tb06184.x>
8. Ahvenainen R. Active and inteligente packaging: An introduction. In: Ahvenainen R. (Ed.). *Novel Food Packaging Technology*. Cambridge: Published in CRC Press, Boca, Raton, Boston, New York, Washinton, DC and Published by Woodhead Publishing, Ltd.; 2003. P. 5–21. <http://doi.org/10.1533/9781855737020.1.5>
9. Yasuda H., Clark H.G., Stannett V. Permeability. In: *Encyclopedia Polymer Science and Technology*. 1969;9:794–807.
10. Khaliq M.H., Gomes R., Fernandes C., Nóbrega J., Carneiro O.S., Ferrás L.L. On the use of high viscosity polymers in the fused filament fabrication process. *Rapid Prototyping J.* 2017;23(4):727. <https://doi.org/10.1108/rpj-02-2016-0027>
11. Козлов П.В., Брагинский Г.И. *Химия и технология полимерных пленок*. М.: Искусство; 1965. 624 с.
12. Барашков Н.Н. *Полимерные композиты: получение, свойства, применение*. М.: Наука; 1984. 129 с.

Вклад авторов

П.Г. Шеленков — проведение исследования.

П.В. Пантюхов — утверждение окончательного варианта статьи.

А.А. Ольхов — подготовка и редактирование текста.

А.А. Попов — разработка концепции исследования.

Authors' contributions

P.G. Shelenkov — conducting the study.

P.V. Pantyukhov — approval of the final version of the article.

A.A. Olkhov — preparing and editing the text of the article.

A.A. Popov — development of the research concept.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

REFERENCES

1. Chamas A., Moon H., Zheng J., Qiu Y., Tabassum T., Jang J.H., Abu-Omar M., Scott S.L., Suh S. Degradation Rates of Plastics in the Environment. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2020;8(9):3494–3511. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06635>
2. Wang Y., Feng G., Lin N., Lan H., Li Q., Yao D., Tang J. A review of degradation and life prediction of polyethylene. *Appl. Sci.* 2023;13(5):3045. <https://doi.org/10.3390/app13053045>
3. Ali S.S., Elsamahy T., Al-Tohamy R., Zhu D., Mahmoud Y.A.G., Koutra E., Metwally M.A., Kornaros M., Sun J. Plastic wastes biodegradation: Mechanisms, challenges and future prospect. *Sci. Total Environ.* 2021;780:146590. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146590>
4. Tiago G.A.O., Mariquito A., Martins-Dias S., Marques A.C. The problem of polyethylene waste – recent attempts for its mitigation. *Sci. Total Environ.* 2023;892:164629. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.164629>
5. Kantelberg R., Achenbach T., Kirch A., Reineke S. In-plane oxygen diffusion measurements in polymer films using time-resolved imaging of programmable luminescent tags. *Sci. Rep.* 2024;14(1):5826. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-56237-5>
6. Zaikov G.E. (Ed.). *Polimernye plenki (Polymer Films)*; transl. from Engl. St. Petersburg: Professiya; 2005. 352 p. (in Russ.).
7. Exama A., Arul J., Lencki R.W., Lee L.Z., Toupin C. Suitability of plastic films for modified atmosphere packaging of fruits and vegetables. *J. Food Sci.* 1993;58(6):1365–1370. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1993.tb06184.x>
8. Ahvenainen R. Active and inteligente packaging: An introduction. In: Ahvenainen R. (Ed.). *Novel Food Packaging Technology*. Cambridge: Published in CRC Press, Boca, Raton, Boston, New York, Washinton, DC and Published by Woodhead Publishing, Ltd.; 2003. P. 5–21. <http://doi.org/10.1533/9781855737020.1.5>
9. Yasuda H., Clark H.G., Stannett V. Permeability. In: *Encyclopedia Polymer Science and Technology*. 1969;9:794–807.
10. Khaliq M.H., Gomes R., Fernandes C., Nóbrega J., Carneiro O.S., Ferrás L.L. On the use of high viscosity polymers in the fused filament fabrication process. *Rapid Prototyping J.* 2017;23(4):727. <https://doi.org/10.1108/rpj-02-2016-0027>
11. Kozlov P.V., Braginskii G.I. *Khimiya i tekhnologiya polimernykh plenok (Chemistry and Technology of Polymer Films)*. Moscow: Iskusstvo; 1965. 624 p. (in Russ.).
12. Barashkov N.N. *Polimernye kompozity: poluchenie, svoistva, primeneniye (Polymer Composites: Preparation, Properties, Application)*. Moscow: Nauka; 1984. 129 p. (in Russ.).

13. Blanchard R., Ogunsona E.O., Hojabr S., Berry R., Mekonnen T.H. Synergistic cross-linking and reinforcing enhancement of rubber latex with cellulose nanocrystals for glove applications. *ACS Appl. Polym. Mater.* 2020;2(2): 887–898. <https://doi.org/10.1021/acsapm.9b01117>
14. Varghese S.A., Pulikkalparambil H., Rangappa S.M., Siengchin S., Parameswaranpillai J. Novel biodegradable polymer films based on poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and *Ceiba pentandra* natural fibers for packaging applications. *Food Packaging and Shelf Life.* 2020;25(5):100538. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2020.100538>
15. Бордюгова С.С., Белянская Е.В., Зайцева А.А., Пашченко О.А., Коновалова О.В. Показатели газопроницаемости биодegradируемых пленок на основе желатина. *Научный вестник Луганского государственного аграрного университета.* 2021;4(13):84–90.
16. Kuzmin A., Ashori A., Pantyukhov P., Zhou Y., Guan L., Hu C. Mechanical, thermal, and water absorption properties of HDPE/ barley straw composites incorporating waste rubber. *Sci. Rep.* 2024;14:25232. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-76337-6>
17. Kristine V.A. Polysaccharides for biodegradable packaging materials: past, present, and future (Brief Review). *Polymers.* 2023;15(2):451. <https://doi.org/10.3390/polym15020451>
18. Schneider M., Finimundi N., Podzorova M., Pantyukhov P., Poletto M. Assessment of morphological, physical, thermal, and thermal conductivity properties of polypropylene/ lignosulfonate blends. *Materials.* 2021;14(3):543. <https://doi.org/10.3390/ma14030543>
19. Shelenkov P.G., Pantyukhov P.V., Aleshinskaya S.V., Maltsev A.A., Abushakhmanova Z.R., Popov A.A., Saavedra-Arias J.J., Poletto M. Thermal stability of highly filled cellulosic biocomposites based on ethylene-vinyl acetate copolymer. *Polymers.* 2024;16(15):2103. <https://doi.org/10.3390/polym16152103>
20. Пантюхов П.В., Хватов А.В., Монахова Т.В., Попов А.А., Колесникова Н.Н. Деструкция материалов на основе ПЭВД и природных наполнителей. *Пластические массы.* 2012;2:40–42. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17743233>
21. Шабарин А.А., Шабарин А.А., Водяков В.Н., Кузьмин А.М. Биоразлагаемые композиционные материалы на основе полиолефинов и пивной дробины. *Вестник Технологического университета.* 2016;19(17):67–70.
22. Луканина Ю.К., Пантюхов П.В., Хватов А.В., Королева А.В., Колесникова Н.Н., Лихачев А.Н., Попов А.А. Биоповреждение материалов на основе полиэтилена и древесной муки. *Все материалы. Энциклопедический справочник.* 2014;1:2–7.
23. Роговина С.З., Ломакин С.М., Алексанян К.В., Прут Э.В. Структура, свойства и термическая деструкция биоразлагаемых смесей на основе целлюлозы и этилцеллюлозы с синтетическими полимерами. *Химическая физика.* 2012;31(6):54–62.
24. Shelenkov P.G., Pantyukhov P.V., Poletto M., Popov A.A. Influence of vinyl acetate content and melt flow index of ethylene-vinyl acetate copolymer on physico-mechanical and physico-chemical properties of highly filled biocomposites. *Polymers.* 2023;15(12):2639. <https://doi.org/10.3390/polym15122639>
25. Shelenkov P.G., Pantyukhov P.V., Popov A.A. Mechanical properties of superconcentrates based on ethylene-vinyl acetate copolymer and microcrystalline cellulose. *Mater. Sci. Forum.* 2020;992:306–310. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.992.306>
26. Shelenkov P.G., Pantyukhov P.V., Popov A.A. Highly filled biocomposites based on ethylene-vinyl acetate copolymer and wood flour. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2018;369(1):012043. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/369/1/012043>
13. Blanchard R., Ogunsona E.O., Hojabr S., Berry R., Mekonnen T.H. Synergistic cross-linking and reinforcing enhancement of rubber latex with cellulose nanocrystals for glove applications. *ACS Appl. Polym. Mater.* 2020;2(2): 887–898. <https://doi.org/10.1021/acsapm.9b01117>
14. Varghese S.A., Pulikkalparambil H., Rangappa S.M., Siengchin S., Parameswaranpillai J. Novel biodegradable polymer films based on poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and *Ceiba pentandra* natural fibers for packaging applications. *Food Packaging and Shelf Life.* 2020;25(5):100538. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2020.100538>
15. Boryugova S. S., Belyanskaya E. V., Zaitseva A. A., Pashchenko O. A., Konovalova O. V. Indicator of gas permeability of biodegradable films based on gelatin. *Nauchnyi vestnik Luganskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta = Scientific Bulletin of Lugansk State Agrarian University.* 2021;4(13):84–90 (in Russ.).
16. Kuzmin A., Ashori A., Pantyukhov P., Zhou Y., Guan L., Hu C. Mechanical, thermal, and water absorption properties of HDPE/ barley straw composites incorporating waste rubber. *Sci. Rep.* 2024;14:25232. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-76337-6>
17. Kristine V.A. Polysaccharides for biodegradable packaging materials: past, present, and future (Brief Review). *Polymers.* 2023;15(2):451. <https://doi.org/10.3390/polym15020451>
18. Schneider M., Finimundi N., Podzorova M., Pantyukhov P., Poletto M. Assessment of morphological, physical, thermal, and thermal conductivity properties of polypropylene/ lignosulfonate blends. *Materials.* 2021;14(3):543. <https://doi.org/10.3390/ma14030543>
19. Shelenkov P.G., Pantyukhov P.V., Aleshinskaya S.V., Maltsev A.A., Abushakhmanova Z.R., Popov A.A., Saavedra-Arias J.J., Poletto M. Thermal stability of highly filled cellulosic biocomposites based on ethylene-vinyl acetate copolymer. *Polymers.* 2024;16(15):2103. <https://doi.org/10.3390/polym16152103>
20. Pantyukhov P.V., Khvatov A.V., Monakhova T.V., Popov A.A., Kolesnikova N.N. The Degradation of Materials Based on Low-Density Polyethylene and Natural Fillers. *Int. Polym. Sci. Technol.* 2018;40(5):55–58. <https://doi.org/10.1177/0307174X1304000511> [Original Russian Text: Pantyukhov P.V., Khvatov A.V., Monakhova T.V., Popov A.A., Kolesnikova N.N. Destruction of the materials made of PELD and natural fillers. *Plasticheskie Massy.* 2012;2:40–42 (in Russ.). <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17743233>]
21. Shabarin A.A., Shabarin A.A., Vodiakov V.N., Kuzmin A.M. Biodegradable composite materials based on polyolefins and beer pellets. *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta = Herald of Technological University.* 2016;19(17):67–70 (in Russ.).
22. Lukanina Yu.K., Pantyukhov P.V., Khvatov A.V., Koroleva A.V., Kolesnikova N.N., Likhachev A.N., Popov A.A. Bio-damage of materials based on polyethylene and wood flour. *Vse materialy. Entsiklopedicheskii spravochnik = All Materials. Encyclopedic Reference Manual.* 2014;1:2–7 (in Russ.).
23. Rogovina S.Z., Lomakin S.M., Aleksanyan K.V., et al. The structure, properties, and thermal destruction of biodegradable blends of cellulose and ethylcellulose with synthetic polymers. *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2012;6:416–424. <https://doi.org/10.1134/S1990793112060048> [Original Russian Text: Rogovina S.Z., Lomakin S.M., Aleksanyan K.V., Prut E.V. The structure, properties, and thermal destruction of biodegradable blends of cellulose and ethylcellulose with synthetic polymers. *Khimicheskaya Fizika.* 2012;31(6):54–62 (in Russ.).]

27. Pantyukhov P., Zykova A., Popov A. Ethylene-octene copolymer-wood flour/oil flax straw biocomposites: Effect of filler type and content on mechanical properties. *Polym. Eng. Sci.* 2017;57(7):756–763. <https://doi.org/10.1002/pen.24626>
28. Sorz J., Hietz P. Gas diffusion through wood: implications for oxygen supply. *Trees*. 2006;20:34–41. <https://doi.org/10.1007/s00468-005-0010-x>
29. Alamo-Sanza del M., Cárcel L.M., Nevares I. Characterization of the oxygen transmission rate of oak wood species used in cooperage. *J. Agric. Food Chem.* 2017;65(3):648–655. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.6b05188>
30. Zykova A.K., Pantyukhov P.V., Kolesnikova N.N., Monakhova T.V., Popov A.A. Influence of filler particle size on physical properties and biodegradation of biocomposites based on low-density polyethylene and lignocellulosic fillers. *J. Polym. Environ.* 2018;26:1343–1354. <https://doi.org/10.1007/s10924-017-1039-9>
24. Shelenkov P.G., Pantyukhov P.V., Poletto M., Popov A.A. Influence of vinyl acetate content and melt flow index of ethylene-vinyl acetate copolymer on physico-mechanical and physico-chemical properties of highly filled biocomposites. *Polymers*. 2023;15(12):2639. <https://doi.org/10.3390/polym15122639>
25. Shelenkov P.G., Pantyukhov P.V., Popov A.A. Mechanical properties of superconcentrates based on ethylene-vinyl acetate copolymer and microcrystalline cellulose. *Mater. Sci. Forum*. 2020;992:306–310. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.992.306>
26. Shelenkov P.G., Pantyukhov P.V., Popov A.A. Highly filled biocomposites based on ethylene-vinyl acetate copolymer and wood flour. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2018;369(1):012043. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/369/1/012043>
27. Pantyukhov P., Zykova A., Popov A. Ethylene-octene copolymer-wood flour/oil flax straw biocomposites: Effect of filler type and content on mechanical properties. *Polym. Eng. Sci.* 2017;57(7):756–763. <https://doi.org/10.1002/pen.24626>
28. Sorz J., Hietz P. Gas diffusion through wood: implications for oxygen supply. *Trees*. 2006;20:34–41. <https://doi.org/10.1007/s00468-005-0010-x>
29. Alamo-Sanza del M., Cárcel L.M., Nevares I. Characterization of the oxygen transmission rate of oak wood species used in cooperage. *J. Agric. Food Chem.* 2017;65(3):648–655. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.6b05188>
30. Zykova A.K., Pantyukhov P.V., Kolesnikova N.N., Monakhova T.V., Popov A.A. Influence of filler particle size on physical properties and biodegradation of biocomposites based on low-density polyethylene and lignocellulosic fillers. *J. Polym. Environ.* 2018;26:1343–1354. <https://doi.org/10.1007/s10924-017-1039-9>

Об авторах

Шеленков Павел Геннадьевич, аспирант, ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук (199334, Россия, Москва, ул. Косыгина, д. 4); Высшая инженерная школа «Новые материалы и технологии», ФГБОУ ВО «Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова» (115054, Россия, Москва, Стремянный пер., д. 36). E-mail: shell1183@mail.ru. Scopus Author ID 57202800500, <https://orcid.org/0009-0007-5282-6321>

Пантюхов Петр Васильевич, к.х.н., старший научный сотрудник, ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук (199334, Россия, Москва, ул. Косыгина, д. 4); ведущий научный сотрудник, Научная школа «Химия и технология полимерных материалов», ФГБОУ ВО «Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова» (115054, Россия, Москва, Стремянный пер., д. 36). E-mail: pantyukhov@mail.ru. Scopus Author ID 55368433100, ResearcherID I-9817-2014, SPIN-код РИНЦ 8841-5962, <https://orcid.org/0000-0001-8967-2089>

Ольхов Анатолий Александрович, д.х.н., старший научный сотрудник, ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук (199334, Россия, Москва, ул. Косыгина, д. 4); ведущий научный сотрудник, Научная лаборатория «Перспективные композиционные материалы и технологии», ФГБОУ ВО «Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова» (115054, Россия, Москва, Стремянный пер., д. 36). E-mail: aolkhov72@yandex.ru. Scopus Author ID 6602363287, ResearcherID F-9265-2017, SPIN-код РИНЦ 4674-8406

Попов Анатолий Анатольевич, д.х.н., профессор, заместитель директора, ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук (199334, Россия, Москва, ул. Косыгина, д. 4); заведующий базовой кафедрой химии инновационных материалов и технологий, ФГБОУ ВО «Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова» (115054, Россия, Москва, Стремянный пер., д. 36). E-mail: anatoly.popov@mail.ru. Scopus Author ID 7402986626, ResearcherID I-9835-2014, SPIN-код РИНЦ 5556-7816, <https://orcid.org/0000-0002-8006-6215>

About the Authors

Pavel G. Shelenkov, Postgraduate Student, N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences (4, Kosygina ul., Moscow, 119334, Russia); Higher Engineering School “New Materials and Technologies,” Plekhanov Russian University of Economics (36, Stremyanniy per., Moscow, 115054, Russia). E-mail: shell1183@mail.ru. Scopus Author ID 57202800500, <https://orcid.org/0009-0007-5282-6321>

Petr V. Pantyukhov, Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences (4, Kosygina ul., Moscow, 119334, Russia); Higher Engineering School “New Materials and Technologies,” Plekhanov Russian University of Economics (36, Stremyanniy per., Moscow, 115054, Russia). E-mail: pantyukhov@mail.ru. Scopus Author ID 55368433100, ResearcherID I-9817-2014, RSCI SPIN-code 8841-5962, <https://orcid.org/0000-0001-8967-2089>

Anatoly A. Olkhov, Dr. Sci. (Chem.), Senior Researcher, N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences (4, Kosygina ul., Moscow, 119334, Russia); Leading Researcher, Scientific Laboratory “Advanced Composite Materials and Technologies,” Plekhanov Russian University of Economics (36, Stremyanniy per., Moscow, 115054, Russia). E-mail: aolkhov72@yandex.ru. Scopus Author ID 6602363287, ResearcherID F-9265-2017, RSCI SPIN-code 4674-8406

Anatoly A. Popov, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Deputy Director, N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences (4, Kosygina ul., Moscow, 119334, Russia); Head of the Basic Department of Chemistry of Innovative Materials and Technologies, Plekhanov Russian University of Economics (36, Stremyanniy per., Moscow, 115054, Russia). E-mail: anatoly.popov@mail.ru. Scopus Author ID 7402986626, ResearcherID I-9835-2014, RSCI SPIN-code 5556-7816, <https://orcid.org/0000-0002-8006-6215>

УДК 544.032

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-2-156-166>

EDN DKIJFP



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Влияние содержания лантана в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{O--La(OH)}_3$ на фазообразование и свойства композиционного материала

Ю.С. Елькина[✉], В.А. Власов, Е.Н. Лысенко, А.П. Суржиков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, 634050 Россия

[✉] Автор для переписки, e-mail: ysm7@tpu.ru

Аннотация

Цели. Исследование влияния содержания лантана в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{O--La(OH)}_3$ на фазообразование, а также структурные и электромагнитные свойства композиционного материала на основе литиевого феррита, полученного с помощью высокотемпературной керамической технологии.

Методы. Введение лантана происходило на начальном этапе смешивания компонентов $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{La(OH)}_3$ в определенном весовом соотношении, затем полученные образцы были направлены на предварительный синтез при температуре 900°C в течение 240 мин в атмосфере воздуха и дальнейшее спекание в dilatометре при температуре 1100°C в течение 120 мин. Методами рентгенофазового анализа (РФА), термогравиметрии (ТГ), дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), а также сканирующей электронной микроскопии проведено исследование микроструктуры и свойств исследуемых композиционных образцов.

Результаты. Методом РФА установлено, что после твердофазного синтеза происходит образование двухфазной структуры, состоящей из магнитной фазы литиевого феррита $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ и перовскитоподобной фазы LaFeO_3 . Проведение РФА после спекания показало, что процесс высокотемпературного нагрева не оказал влияния на изменения фазового состава образцов. Дилатометрические кривые усадки, полученные во время спекания, показали, что введение La уменьшает скорость уплотнения образцов на стадии их нагрева. Спеченные образцы характеризовались плотностью 4.34, 3.84, 3.93 г/см³ и пористостью 0.7, 16 и 18% с увеличением на этапе синтеза массового содержания La(OH)_3 . Также наблюдалось уменьшение размеров зерна. Увеличение количества добавки La(OH)_3 с 0 до 4.4 и 13.9 мас. % привело к увеличению в образцах концентрации фазы LaFeO_3 до 4.2 и 16.6 мас. %, что явилось причиной снижения значений удельной намагнитченности насыщения соответственно с 59.4 до 58.2 и 49.7 Гс·см³/г и начальной магнитной проницаемости с 41.6 до 22.8 и 19.5. С помощью ТГ и ДСК показано, что высокотемпературное спекание литиевого феррита без добавок приводит к преимущественному формированию разупорядоченной β-фазы $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, имеющей заниженное значение температуры Кюри 626°C. Данный процесс связан с нарушением стехиометрического состава образцов по литию и кислороду вследствие выхода данных элементов из образцов во время высокотемпературного спекания.

Выводы. Введение лантана при получении литиевого феррита препятствует во время спекания нарушению стехиометрического состава феррита за счет построения дополнительной решетки LaFeO_3 , что подтверждено высокими значениями температуры Кюри 631°C. Также установлено, что введение лантана приводит к значительному увеличению удельного электрического сопротивления с $5 \cdot 10^2$ до $6 \cdot 10^9$ и $1 \cdot 10^{12}$ Ом·см, что может быть связано как с изменением микроструктуры образцов, так и с изменением их фазового состава.

Ключевые слова

литиевый феррит, лантан, магнитные свойства, электрические свойства, структура, редкоземельный элемент

Поступила: 11.09.2024
Доработана: 08.11.2024
Принята в печать: 19.02.2025

Для цитирования

Елькина Ю.С., Власов В.А., Лысенко Е.Н., Суржигов А.П. Влияние содержания лантана в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{O--La(OH)}_3$ на фазообразование и свойства композиционного материала. *Тонкие химические технологии*. 2025;20(2):156–166. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-2-156-166>

RESEARCH ARTICLE

The influence of lanthanum content in the $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{O--La(OH)}_3$ system on phase formation and properties of composite material

Yuliya S. Elkina✉, Vitaly A. Vlasov, Elena N. Lysenko, Anatoly P. Surzhikov

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: ysm7@tpu.ru

Abstract

Objectives. To study the effect of varying lanthanum content in the $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{O--La(OH)}_3$ system on phase formation and corresponding structural and electromagnetic properties of a lithium-ferrite composite material obtained using high-temperature ceramic technology.

Methods. Following the addition of lanthanum occurred at the initial stage of mixing the $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{La(OH)}_3$ components in a certain weight ratio, the obtained samples were sent for preliminary synthesis at a temperature of 900°C for 240 min in an air atmosphere and sintering in a dilatometer at a temperature of 1100°C for 120 min. The microstructure and properties of the sintered composite samples were studied using X-ray phase analysis (XRD), thermogravimetry (TG), differential scanning calorimetry (DSC), and scanning electron microscopy.

Results. XRD analysis confirmed the formation of a two-phase structure following solid-phase synthesis, consisting of the magnetic phase of lithium ferrite $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ and the perovskite-like phase LaFeO_3 . XRD carried out after sintering showed that the high-temperature heating process did not affect the changes in the phase composition of the sample phases. Dilatometric shrinkage curves obtained after sintering showed that the addition of La reduces the rate of compaction of the samples at the stage of their heating. The sintered samples were characterized by a density of 4.34, 3.84, 3.93 g/cm³ and a porosity of 0.7, 16, and 18%, respectively, having an increased mass content of La(OH)_3 at the synthesis stage. A decrease in the grain sizes was also observed. An increase in the amount of lanthanum hydroxide La(OH)_3 additive from 0 to 4.4 and 13.9 wt % led to an increase in the concentration of the synthesized LaFeO_3 phase in the samples to 4.2 and 16.6 wt %, resulting in decreased specific saturation magnetization values from 59.4 to 58.2 and 49.7 G·cm³/g and the initial magnetic permeability from 41.6 to 22.8 and 19.5, respectively. TG and DSC showed that high-temperature sintering of lithium ferrite without additives leads to the predominant formation of the disordered β -phase $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, which has a reduced Curie temperature of 626°C. This process is associated with a violation of the stoichiometric composition of the samples for lithium and oxygen due to the release of these elements from the samples during high-temperature sintering.

Conclusions. The high values of the Curie temperature of 631°C confirm that the addition of lanthanum during the production of lithium ferrite prevents the violation of the stoichiometric composition of the ferrite during sintering due to the construction of an additional LaFeO_3 lattice. The addition of lanthanum was also found to lead to a significant increase in specific electrical resistance from $5 \cdot 10^2$ to $6 \cdot 10^9$ and $1 \cdot 10^{12}$ Ohm·cm, which may be associated with both a change in the microstructure of the samples and a change in their phase composition.

Keywords

lithium ferrite, lanthanum, magnetic properties, electrical properties, structure, rare earth element

Submitted: 11.09.2024

Revised: 08.11.2024

Accepted: 19.02.2025

For citation

Elkina Yu.S., Vlasov V.A., Lysenko E.N., Surzhikov A.P. The influence of lanthanum content in the $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{O--La(OH)}_3$ system on phase formation and properties of composite material. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2025;20(2):156–166. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-2-156-166>

ВВЕДЕНИЕ

С каждым годом число статей, направленных на изучение ферритов, продолжает неуклонно расти, включая литий-содержащие ферриты, имеющие различные технологические применения. За счет высокой температуры Кюри и намагниченности насыщения литиевый феррит $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ используется в различных микроволновых устройствах, а также в литий-ионных батареях в качестве катодного материала и в газовых датчиках [1–4]. Все эти области применения так или иначе предполагают определенное сочетание магнитных и электрических свойств данного феррита. Чтобы этого добиться, в литиевый феррит внедряют различные ионы металлов, такие как Ti, Zn, Ni, Mg, Mn, Co и т.д. В работах [5–8] было показано, что варьированием различных комбинаций по замещению можно улучшить некоторые характеристики, однако во многих случаях это приводит к ухудшению других характеристик. В связи с этим существует необходимость в улучшении электрофизических и магнитных свойств литиевых ферритов.

В последнее время ученые активно ведут исследования по изучению свойств различных ферритов с редкоземельными элементами [9–13]. Неспаренные 4f-электроны, находящиеся на внешнем орбитальном уровне редкоземельных элементов, играют большую роль в возникновении магнитной анизотропии из-за их орбитальной формы [10]. Это значит, что добавление таких ионов, как самарий, лантан, гадолиний и др. в шпинельные ферриты способно изменить их электрические и магнитные свойства. При этом работ, посвященных изучению влияния различных редкоземельных элементов на свойства литиевых ферритов очень мало.

Известно, что помимо варьирования состава ферритов за счет введения определенных компонентов, способ получения ферритов также оказывает влияние на их свойства [3, 10, 12, 14–16]. В случае использования традиционной и широко распространенной керамической технологии для получения ферритов применяют оксиды и карбонаты в качестве исходных реагентов. На основании данных из [17] было показано, что при твердофазном взаимодействии реагентов $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{CO}_3$ в разных весовых соотношениях замещенной фазы литиевого феррита не образуется, а происходит образование двух фаз, включающих незамещенный литиевый феррит $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ и SmFeO_3 и влияющих на конечные свойства феррита.

В данной работе методами рентгенофазового анализа (РФА), термогравиметрии (ТГ), дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), а также

сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проведены исследования структуры и свойств литиевого феррита, модифицированного лантаном.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исходными реагентами для получения литиевого феррита, модифицированного лантаном, были оксид железа Fe_2O_3 (ч.д.а., ЗАО «Вектон», Россия), карбонат лития Li_2CO_3 (ос.ч. 20-2, ЗАО «Вектон», Россия) и гидроксид лантана $\text{La}(\text{OH})_3$ (99.99%, MOS International Co., Китай). Весовые соотношения данных компонентов $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{La}(\text{OH})_3$ составили 91.5/8.5/0 мас. % (образец N0), 87.3/8.3/4.4 мас. % (образец N1) и 78.2/7.9/13.9 мас. % (образец N2).

Перед смешиванием производили высушивание порошков в сушильном шкафу в течение 120 мин при температуре 200°C для удаления лишней влаги. Смешивание данных компонентов происходило в шаровой мельнице E-max (Retsch, Германия) с использованием стальных шаров диаметром 5 мм при 300 об/мин в течение 15 мин. Далее образцы компактировались методом холодного прессования в виде таблеток на ручном гидравлическом прессе ПГр-10 (ЛабТулс, Россия). Предварительный синтез полученных образцов проводили в лабораторной печи при температуре 900°C в течение 240 мин в атмосфере воздуха. Затем образцы измельчали в агатовой ступке и к полученным порошкам добавляли 12 мас. % поливинилового спирта (95.3%, MCD Chemicals, Китай). Далее порошки компактировались в таблетки и спекались в dilatометре DIL 402C (Netzsch, Германия) при температуре 1100°C в течение 2 ч.

Изучение фазового состава полученных образцов было проведено с помощью РФА на дифрактометре ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific, Швейцария) с использованием Cu-K_α излучения. Диапазон измерения составил $2\theta = 10^\circ\text{--}90^\circ$. Для идентификации фаз и определения количественных характеристик использовали программное обеспечение Powder Cell 2.5 с базой данных PDF-4+ Международного центра Дифракционных данных (ICDD¹).

С помощью ТГ и ДСК анализов была исследована температура Кюри (T_C) и тепловые эффекты во время нагрева образцов в термическом анализаторе в STA 449C Jupiter (Netzsch, Германия). Температура Кюри T_C получена при дифференцировании ТГ-кривой литиевого феррита в деривативно термогравиметрическую кривую (ДТГ), пик которой, согласно методике, представленной

¹ URL: <http://www.icdd.com>. Дата обращения: 13.02.2023 г. / Accessed February 13, 2023.

в работе [18], соответствует значению температуры Кюри. Термический анализ проводили с применением внешнего магнитного поля во время всего процесса нагрева до 900°C .

Методом СЭМ на приборе ТМ-3000 (*Hitachi*, Япония) было проведено исследование микроструктурных особенностей литиевых образцов.

Намагниченность насыщения (σ_s) измерялась при комнатной температуре с помощью импульсного магнитометра Н-04 (ТГУ, Россия). Измерения начальной магнитной проницаемости происходило с помощью индуктивного метода на прецизионном измерителе LCR Keysight E4980AL (*Agilent*, США). Температурная зависимость удельного электрического сопротивления образцов измерялась двухзондовым методом по технологии, изложенной в работе [19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе получения композиционного материала была проведена реакция твердофазного взаимодействия между исходными компонентами в определенном весовом соотношении, указанном в методике эксперимента.

После синтеза по результатам РФА был установлен качественный и количественный фазовый состав образцов (табл. 1 и рис. 1), который показал образование двух отдельных фаз: шпинельной фазы $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ (PDF № 01-070-5669¹) и перовскитоподобной фазы с орторомбической структурой LaFeO_3 (PDF № 01-077-9980¹). Наличие рефлексов при $2\theta \approx 15^\circ$, 23° и 26° и параметр решетки $\sim 8.33 \text{ \AA}$ согласуются с литературными данными [20] и указывают на формирование упорядоченной кубической фазы $\alpha\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ [21].

Таблица 1. Фазовый состав синтезированных образцов

Table 1. Phase composition of synthesized samples

Образец Sample	Фазовый состав Phase composition	Параметры решетки, $\text{\AA}$ Lattice parameters, $\text{\AA}$	Концентрация, мас. % Concentration, wt %
N0	$\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$	$a = b = c = 8.3328 (\pm 0.002)$	100
	LaFeO_3	—	—
N1	$\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$	$a = b = c = 8.3279 (\pm 0.002)$	95.7
	LaFeO_3	$a = 5.5549 (\pm 0.002)$ $b = 7.8495 (\pm 0.003)$ $c = 5.5477 (\pm 0.003)$	4.3
N2	$\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$	$a = b = c = 8.3310 (\pm 0.002)$	81.9
	LaFeO_3	$a = 5.5501 (\pm 0.002)$ $b = 7.8613 (\pm 0.003)$ $c = 5.5572 (\pm 0.003)$	18.1

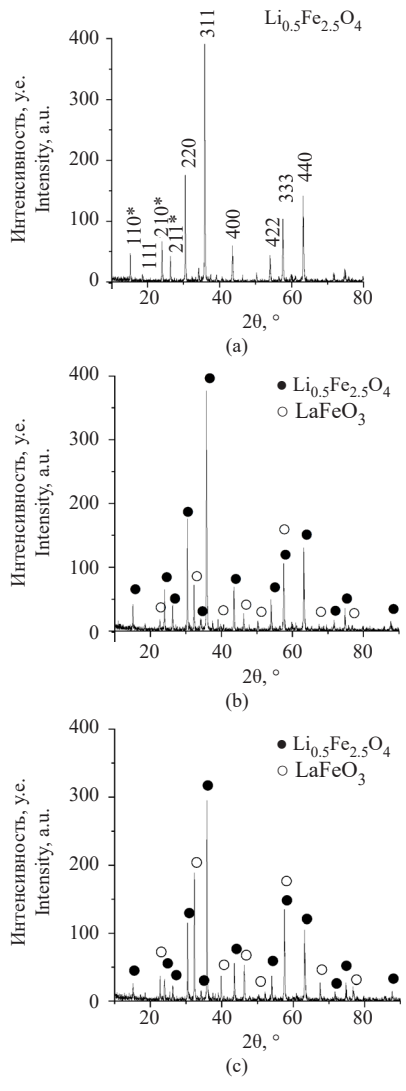


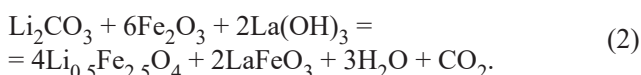
Рис. 1. Рентгенограммы образцов после синтеза, где (a) N0; (b) N1; (c) N2

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of samples after synthesis, where is (a) N0; (b) N1; (c) N2

Образование вторичной фазы протекает по следующему механизму (1):



Ее концентрация зависит от содержания введенного исходного реагента $\text{La}(\text{OH})_3$, так что с увеличением вводимых ионов лантана содержание LaFeO_3 увеличивается. Таким образом, на основе данных РФА видно, что реакция твердофазного взаимодействия между исходными реагентами протекает без внедрения La в кристаллическую структуру литиевого феррита, то есть происходит образование двухфазного композита. Предположительно, реакция в процессе синтеза между исходными реагентами $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{La}(\text{OH})_3$ протекает по схеме (2):



Далее был проведен процесс спекания, в ходе которого получены dilatометрические кривые, изображенные на рис. 2.

До температуры неизотермического нагрева 800°C происходит расширение материала у всех образцов, что связано с увеличением объема газовых пор. Затем происходит резкое изменение длины образцов при температуре около 900°C , связанное с их уплотнением. При этом скорость усадки у образца N0 выше, чем у N1 и N2. К концу изотермической выдержки образец N0 демонстрирует наибольшую усадку. Из усадочных кривых видно, что введение лантана уменьшает скорость уплотнения образцов на стадии их нагрева. Причем скорость усадки образцов N1 и N2 практически одинакова.

Данные, полученные при измерении гидростатической плотности и пористости, указанные в табл. 2,

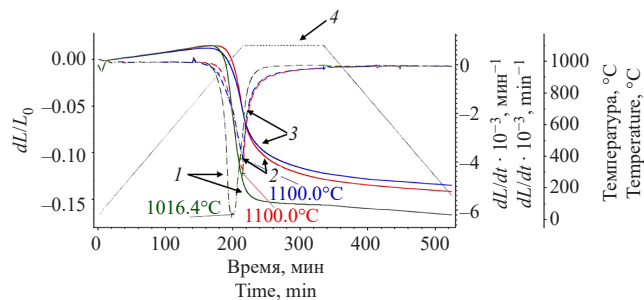


Рис. 2. Дилатометрические кривые, полученные при спекании образцов при 1100°C (кривая усадки — сплошные линии, скорость усадки — пунктирные линии): 1 (зеленые линии) образец N0; 2 (красные линии) образец N1; 3 (синие линии) образец N2; 4 температурная программа

Fig. 2. Dilatometric curves obtained by sintering samples at 1100°C (shrinkage curve — solid lines, shrinkage rate — dotted lines): 1 (green lines) sample N0; 2 (red lines) sample N1; 3 (blue lines) sample N2; 4 temperature program

подтвердили данные дилатометрии. С введением лантана происходит снижение плотности ($\rho_{\text{гидр}}$) и увеличение пористости образцов (Q).

Таблица 2. Значение плотности и пористости композиционных образцов

Table 2. Density and porosity of composite samples

Образец Sample	Плотность $\rho_{\text{гидр}}$, г/см ³ Density ρ_{hydr} , g/cm ³	Пористость Q , % Porosity Q , %	Размер зерна D , мкм Grain size D , μm
N0	4.34	0.7	4.78
N1	3.84	16.0	1.63
N2	3.93	18.0	1.57

Рентгенограммы образцов после процесса спекания представлены на рис. 3.

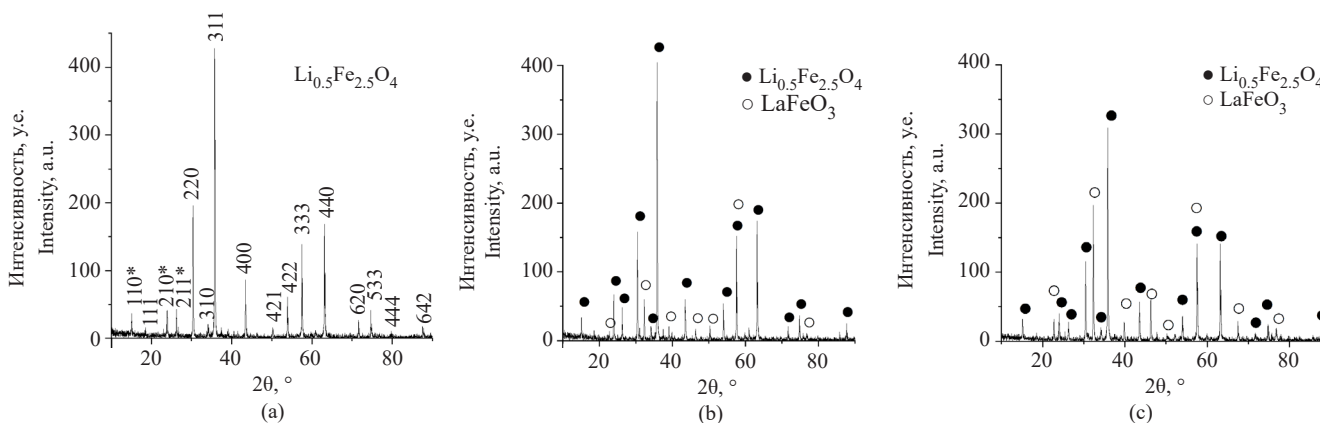


Рис. 3. Рентгенограммы образцов после спекания: (a) N0; (b) N1; (c) N2

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of samples after sintering: (a) N0; (b) N1; (c) N2

Проведенный РФА после спекания показал, что после данного процесса качественное содержание фаз не изменилось и спеченные образцы содержат фазы $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ и LaFeO_3 . Во время спекания (табл. 3) количественное содержание фаз у образца N1 практически не изменяется, а для образца N2 происходит небольшое уменьшение концентрации фазы $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ и увеличение количества вторичной фазы LaFeO_3 по сравнению с данными синтеза.

СЭМ-изображения поверхности образцов приведены на рис. 4. Снимки образцов N1 и N2 подтверждают выводы о формировании двухфазного продукта после спекания, т.к. на них отчетливо видны два контраста [17], которые соответствуют ферритовой фазе (серый оттенок) и фазе LaFeO_3 (белый оттенок). Добавление La также влияет на микроструктуру конечных керамических образцов. Значения среднего размера зерна указано в табл. 2. Введение La приводит к уменьшению размера

зерна ферритовой фазы [22], однако концентрация редкоземельного элемента существенно не влияет на дальнейшее изменение данного параметра.

В данной работе также были проведены исследования удельного электрического сопротивления (ρ). Как видно из табл. 4, происходит резкий рост электросопротивления с увеличением содержания добавки, что может быть связано с увеличением количества вторичной фазы LaFeO_3 , а также высокой пористостью и малой плотностью образцов. Исследования удельной намагниченности насыщения (σ_s) показали, что при введении малого содержания La происходит небольшое уменьшение данного параметра. Более существенные изменения происходят в начальной магнитной проницаемости (μ_0) феррита [17, 23–27]. Вероятно, это связано с количественным увеличением фазы LaFeO_3 , которая имеет антиферромагнитную природу и в определенных обстоятельствах ведет себя как парамагнетик.

Таблица 3. Фазовый состав спеченных образцов

Table 3. Phase composition of sintered samples

Образец Sample	Фазовый состав Phase composition	Параметры решетки, Å Lattice parameters, Å	Концентрация, мас. % Concentration, wt %
N0	$\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$	$a = b = c = 8.3327 (\pm 0.002)$	100
	LaFeO_3	—	—
N1	$\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$	$a = b = c = 8.3275 (\pm 0.002)$	95.8
	LaFeO_3	$a = 5.5506 (\pm 0.002)$ $b = 7.8418 (\pm 0.003)$ $c = 5.5838 (\pm 0.003)$	4.2
N2	$\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$	$a = b = c = 8.3304 (\pm 0.002)$	83.4
	LaFeO_3	$a = 5.5539 (\pm 0.002)$ $b = 7.8593 (\pm 0.003)$ $c = 5.5535 (\pm 0.003)$	16.6

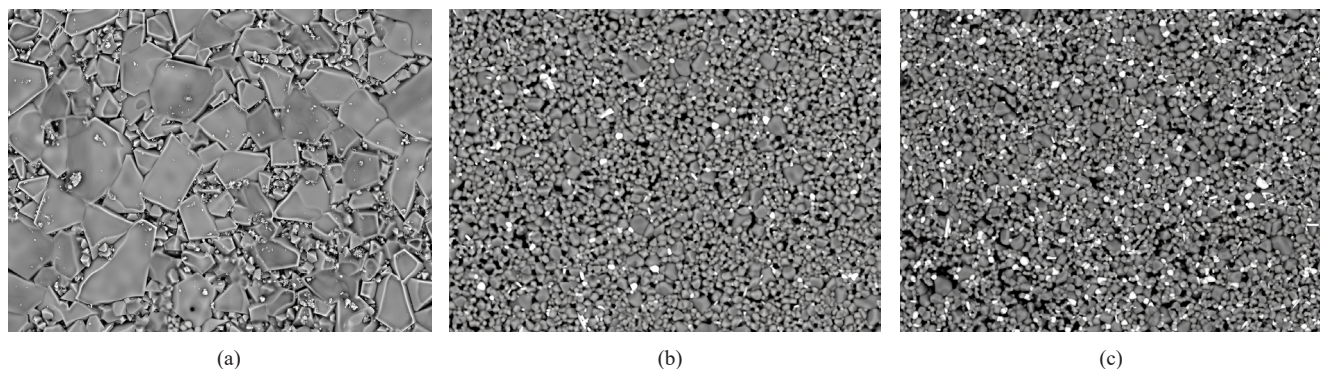


Рис. 4. СЭМ-изображения поверхности литиевого феррита, модифицированного лантаном: (a) N0; (b) N1; (c) N2

Fig. 4. Scanning electron microscopy images of lithium ferrite modified with lanthanum: (a) N0; (b) N1; (c) N2

Таблица 4. Электрические и магнитные свойства образцов

Table 4. Electrical and magnetic properties of samples

Образец Sample	ρ , Ом·см ρ , Ohm·cm	σ_s , Гс·см ³ /г σ_s , G·cm ³ /g	μ_0	T_C , °C
N0	$5 \cdot 10^2$	59.4	41.6	626
N1	$6 \cdot 10^9$	58.2	22.8	631
N2	$1 \cdot 10^{12}$	49.7	19.5	630

Дополнительно был проведен термический анализ спеченных образцов, графики которых изображены рис. 5. Как показано в работах [17–19, 21], тепловой эндотермический эффект на ДСК кривой в области температур $\sim 700\text{--}760^\circ\text{C}$ связан с фазовым переходом из упорядоченной α -фазы в неупорядоченную β -фазу незамещенного литиевого феррита $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$.

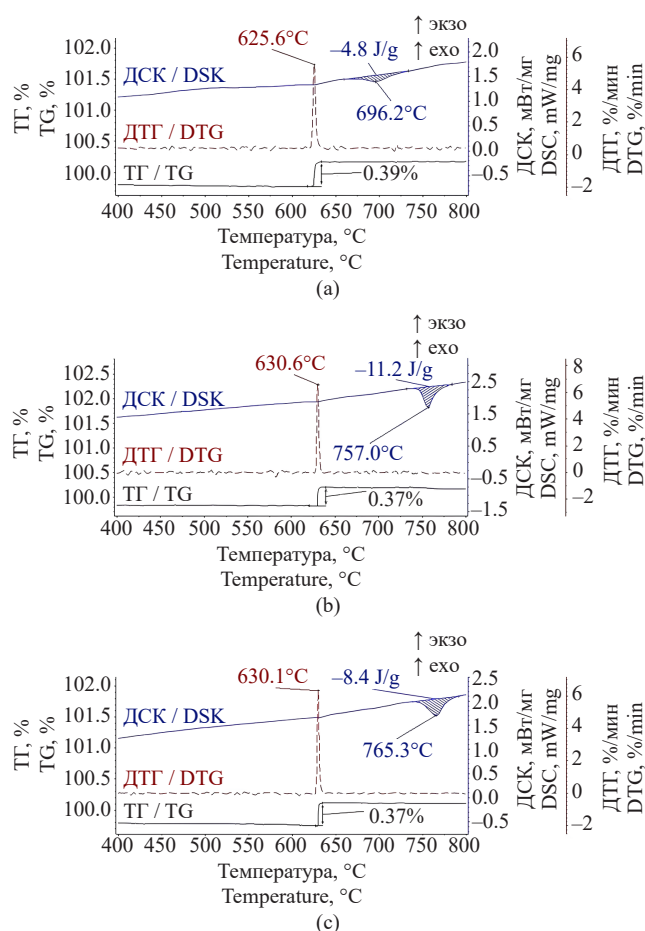

Рис. 5. ТГ и ДСК кривые, полученные после спекания при 1100°C для образцов (a) N0; (b) N1; (c) N2

Fig. 5. Thermogravimetric and differential calorimetric curves obtained after sintering at 1100°C for samples (a) N0; (b) N1; (c) N2

Как было показано в работах [17, 18, 21, 28] энтальпия перехода $\alpha \rightarrow \beta$ $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ по данным площади пика ДСК-анализа феррита составляет 12–13 Дж/г. В данном исследовании значение параметра энтальпии для образца N0 снизилось более чем на 60%. Для образцов N1 и N2 значение снижения энтальпии составило около 10 и 30% соответственно. Также стоит отметить, что при увеличении содержания лантана температурный диапазон теплового эффекта сдвигается в область более высоких температур с $660\text{--}730^\circ\text{C}$ (образец N0) до $732\text{--}783^\circ\text{C}$ и $740\text{--}790^\circ\text{C}$ для N1 и N2 соответственно. В табл. 3 указаны значения T_C для различных образцов. Значение T_C для литиевого феррита N0 немного занижено по сравнению с образцами N1 и N2, температура которых близка к указанной в исследованиях [17, 18, 21].

Предполагается, что заниженные значения температуры Кюри и площади пиков ДСК в литиевом феррите $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ без добавления лантана свидетельствуют о нарушении порядка структуры феррита при высокотемпературном спекании вследствие потери кислорода и лития образцом [20]. Как показано в работах [18, 21], во время спекания происходит частичное образование разупорядоченной фазы $\beta\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$. Введение La препятствует нарушению стехиометрического состава спеченного литиевого феррита за счет перестройки внутренней кристаллической структуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе исследовано влияние содержания лантана в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{O--La}(\text{OH})_3$ на фазообразование, а также изучены структурные и электромагнитные свойства композиционного материала на основе литиевого феррита $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$. Показано, что в процессе синтеза образцов происходит формирование двухфазного композита, который состоит из шпинельной фазы $\alpha\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ и перовскитоподобной фазы LaFeO_3 , концентрации которых зависят от соотношений исходных компонентов и существенно не меняются во время высокотемпературного спекания.

Исследование структурных характеристик показало, что повышение концентрации лантана на этапе синтеза приводит к уменьшению плотности и увеличению пористости спеченных образцов. Введение лантана также оказывает влияние на упорядоченность структуры феррита при высокотемпературном спекании, препятствуя нарушению его стехиометрического состава. При этом происходит небольшое ухудшение магнитных свойств и значительное улучшение электрических характеристик.

Данные показали, что для модификации свойств литиевого феррита редкоземельными элементами целесообразно использовать малые добавки лантана

для возможного его использования в микроволновой технике.

Дальнейшие исследования в этой области будут направлены на варьирование малых количеств вводимого лантана, а также изменение температурно-временных режимов спекания с целью получения более плотной и менее пористой ферритовой керамики с хорошим сочетанием электромагнитных свойств.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания в сфере научной деятельности (проект FSWW-2023-0011).

Acknowledgments

The research was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation in part of the science program (project FSWW-2023-0011).

Вклад авторов

Ю.С. Елькина — проведение и составление методологии исследования, анализ полученных данных, написание первоначального варианта статьи.

В.А. Власов — проведение и составление методологии исследования, курирование данных.

Е.Н. Лысенко — проверка, курирование данных.

А.П. Суржиков — концептуализация, привлечение финансирования.

Authors' contributions

Yu.S. Elkina — investigation, methodology, formal analysis, writing the original draft.

V.A. Vlasov — formal analysis, investigation, supervision.

E.N. Lysenko — validation, data curation.

A.P. Surzhikov — conceptualization, funding acquisition.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ahmad M., Shahid M., Alanazi Y.M., Rehman A. ur., Asif M., Dunnill C.W. Lithium ferrite ($\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$): synthesis, structural, morphological and magnetic evaluation for storage devices. *J. Mater. Res. Technol.* 2022;18:3386–3395. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.03.113>
2. Khot S.S., Shinde N.S., Basavaiah N., Watawe S.C., Vaidya M.M. Magnetic properties of LiZnCu ferrite synthesized by the microwave sintering method. *J. Magn. Magn. Mater.* 2015;374:182–186. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.08.039>
3. Aravind G., Raghasudha M., Ravinder D., Manivel Raja M., Meena S.S., Bhatt P., Hashim M. Study of structural and magnetic properties of Li–Ni nanoferrites synthesized by citrate-gel auto combustion. *Ceram. Int.* 2016;42(2): 2941–2950. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.10.077>
4. Никишина Е.Е. Гетерофазный синтез феррита кобальта. *Тонкие химические технологии.* 2021;16(6):502–511. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-6-502-511>
5. Исаев И.М., Костишин В.Г., Коровушкин В.В., Салогуб Д.В., Шакирзянов Р.И., Тимофеев А.В., Миронович А.Ю. Магнитные и радиопоглощающие свойства поликристаллического феррита-шпинели $\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{2.29}\text{Zn}_{0.21}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_4$. *Журн. техн. физики (ЖТФ).* 2021;91(9):1376–1380. <https://doi.org/10.21883/JTF.2021.09.51217.74-21>
6. Исаев И.М., Костишин В.Г., Коровушкин В.В., Шипко М.Н., Тимофеев А.В., Миронович А.Ю., Салогуб Д.В., Шакирзянов Р.И. Кристаллохимия и магнитные свойства поликристаллических ферритов-шпинелей $\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{2.29}\text{Zn}_{0.21}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_4$. *Журн. неорган. химии.* 2021;66(12):1792–1800. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21120059>
7. Карева К.В., Сураев А.С., Червинская А.С., Доценко О.А., Кушнарев Б.О., Минин Р.В., Журавлев В.А., Вагнер Д.В. Структурные характеристики и магнитные свойства синтезированных керамическим методом ферритмагнетиков $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. *Известия вузов. Физика.* 2023;66(12):5–11.

REFERENCES

1. Ahmad M., Shahid M., Alanazi Y.M., Rehman A. ur., Asif M., Dunnill C.W. Lithium ferrite ($\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$): synthesis, structural, morphological and magnetic evaluation for storage devices. *J. Mater. Res. Technol.* 2022;18:3386–3395. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.03.113>
2. Khot S.S., Shinde N.S., Basavaiah N., Watawe S.C., Vaidya M.M. Magnetic properties of LiZnCu ferrite synthesized by the microwave sintering method. *J. Magn. Magn. Mater.* 2015;374:182–186. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.08.039>
3. Aravind G., Raghasudha M., Ravinder D., Manivel Raja M., Meena S.S., Bhatt P., Hashim M. Study of structural and magnetic properties of Li–Ni nanoferrites synthesized by citrate-gel auto combustion. *Ceram. Int.* 2016;42(2): 2941–2950. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.10.077>
4. Nikishina E.E. Heterophase synthesis of cobalt ferrite. *Fine Chem. Technol.* 2021;16(6):502–511. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-6-502-511>
5. Isaev I.M., Kostishin V.G., Korovushkin V.V., et al. Magnetic and Radio-Absorbing Properties of Polycrystalline $\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{2.29}\text{Zn}_{0.21}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_4$ Spinel Ferrite. *Tech. Phys.* 2021;66(11):1216–1220. <https://doi.org/10.1134/S1063784221090085> [Original Russian Text: Isaev I.M., Kostishin V.G., Korovushkin V.V., Salogub D.V., Shakirzyanov R.I., Timofeev A.V., Mironovich A.Yu. Magnetic and Radio-Absorbing Properties of Polycrystalline $\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{2.29}\text{Zn}_{0.21}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_4$ Spinel Ferrite. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki.* 2021;91(9):1376–1380 (in Russ.). <https://doi.org/10.21883/JTF.2021.09.51217.74-21>]
6. Isaev I.M., Kostishin V.G., Korovushkin V.V., et al. Crystal chemistry and magnetic properties of polycrystalline spinel ferrites $\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{2.29}\text{Zn}_{0.21}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_4$. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021;66(12):1917–1924. <https://doi.org/10.1134/S0036023621120056>

8. Пунда А.Ю., Гафарова К.П., Живулин В.Е., Чернуха А.С., Зыкова А.Р., Гудкова С.А., Песин Л.А., Вяткин Г.П., Винник Д.А. Синтез и структура гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0\text{--}1$). *Журн. общей химии*. 2024;94(2): 285–291. <https://doi.org/10.31857/s0044460x24020149>
9. Maksoud M.I.A.A., El-Ghandour A., Ashour A.H., Atta M.M., Abdelhaleem S., El-Hanbaly A.H., Fahim R.A., Kassem S.M., Shalaby M.S., Awed A.S. La^{3+} doped $\text{LiCo}_{0.25}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrite nanocrystals: Insights on structural, optical and magnetic properties. *J. Rare Earths*. 2021;39(1):75–82. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2019.12.017>
10. Khan M.A., Sabir M., Mahmood A., Asghar M., Mahmood K., Khan M.A., Ahmad I., Sher M., Warsi M.F. High frequency dielectric response and magnetic studies of $\text{Zn}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanocrystalline ferrites synthesized via micro-emulsion technique. *Magn. Magn. Mater.* 2014;360:188–192. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.02.059>
11. Ahmad I., Abbas T., Ziya A.B., Maqsood A. Structural and magnetic properties of erbium doped nanocrystalline Li–Ni ferrites. *Ceram. Int.* 2014;40(6):7941–7945. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.12.142>
12. Jiang J., Liangchao L., Feng X. Structural analysis and magnetic properties of Gd-doped Li–Ni ferrites prepared using rheological phase reaction method. *J. Rare Earths*. 2007;25(1):79–83. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(07\)60049-0](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(07)60049-0)
13. Mahmoudi M., Kavanlouei M., Maleki-Ghaleh H. Effect of composition on structural and magnetic properties of nanocrystalline ferrite $\text{Li}_{0.5}\text{Sm}_x\text{Fe}_{2.5-x}\text{O}_4$. *Powd. Metall. Met. Ceram.* 2015;54:31–39. <https://doi.org/10.1007/s11106-015-9676-9>
14. Nikumbh A.K., Pawar R.A., Nighot D.V., Gugale G.S., Sangale M.D., Khanvilkar M.B., Nagawade A.V. Structural, electrical, magnetic and dielectric properties of rare-earth substituted cobalt ferrites nanoparticles synthesized by the co-precipitation method. *J. Magn. Magn. Mater.* 2014;355:201–209. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.11.052>
15. Садыков С.А., Каллаев С.Н., Эмиров Р.М., Алиханов Н.М.-Р. Электрические свойства керамики BiFeO_3 , легированной Sm. *Физика твердого тела*. 2023;65(10):1727–1736. <https://doi.org/10.61011/FTT.2023.10.56320.149>
16. Хабиров Р.Р., Масс А.В., Кузьмин Р.И., Руктуев А.А., Черкасова Н.Ю., Агафонов М.Ю., Королева В.А., Миллер А.А. Особенности формирования структуры и свойств Mn–Zn-ферритов, полученных методом золь-гель синтеза. *Письма в ЖТФ*. 2024;50(9):21–26. <https://doi.org/10.61011/PJTF.2024.09.57563.19834>
17. Lysenko E.N., Vlasov V.A., Nikolaeva S.A., Nikolaev E.V. TG, DSC, XRD, and SEM studies of the substituted lithium ferrite formation from milled $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{CO}_3$ precursors. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2023;148(4):1445–1453. <https://doi.org/10.1007/s10973-022-11665-1>
18. Lysenko E.N., Surzhikov A.P., Astafyev A.L. Thermomagnetometric analysis of lithium ferrites. *J. Therm. Anal. Colorim.* 2019;136(2):441–445. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7678-9>
19. Lysenko E.N., Nikolaeva S.A., Surzhikov A.P., Ghyngazov S.A., Plotnikova I.V., Zhuravlev A., Zhuravleva E.V. Electrical and magnetic properties of ZrO_2 -doped lithium-titanium-zinc ferrite ceramics. *Ceram. Int.* 2019;45(16):20148–20154. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.282>
20. Ridley D.H., Lessoff H., Childress J.D. Effect of lithium and oxygen losses on magnetic and crystallographic properties of spinel lithium ferrite. *J. Am. Ceram. Soc.* 1970;53(6):304–311. <https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.1970.TB12113.X>
- [Original Russian Text: Isaev I.M., Kostishin V.G., Korovushkin V.V., Shipko M.N., Timofeev A.V., Mironovich A.Yu., Salogub D.V., Shakirzyanov R.I. Crystal chemistry and magnetic properties of polycrystalline spinel ferrites $\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{2.29}\text{Zn}_{0.21}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_4$. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*. 2021;66(12):1792–1800 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0044457X21120059>]
7. Kareva K.V., Suraev A.S., Chervinskaya A.S., Dotsenko O.A., Kushnarev B.O., Minin R.V., Zhuravlev V.A., Wagner D.V. Structural characteristics and magnetic properties of $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrimagnets synthesized by the ceramic method. *Izvestiya vuzov. Fizika*. 2023;66(12):5–11 (in Russ.).
8. Punda A.Yu., Gafarova K.P., Zhivulin V.E., Chernukha A.S., Zykova A.R., Gudkova S.A., Pesin L.A., Vyatkin G.P., Vinnik D.A. Synthesis and structure of barium hexaferrite $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0\text{--}1$). *Zhurnal obshchei khimii*. 2024;94(2):285–291 (in Russ.). <https://doi.org/10.3157/s0044460x24020149>
9. Maksoud M.I.A.A., El-Ghandour A., Ashour A.H., Atta M.M., Abdelhaleem S., El-Hanbaly A.H., Fahim R.A., Kassem S.M., Shalaby M.S., Awed A.S. La^{3+} doped $\text{LiCo}_{0.25}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrite nanocrystals: Insights on structural, optical and magnetic properties. *J. Rare Earths*. 2021;39(1):75–82. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2019.12.017>
10. Khan M.A., Sabir M., Mahmood A., Asghar M., Mahmood K., Khan M.A., Ahmad I., Sher M., Warsi M.F. High frequency dielectric response and magnetic studies of $\text{Zn}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanocrystalline ferrites synthesized via micro-emulsion technique. *Magn. Magn. Mater.* 2014;360:188–192. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.02.059>
11. Ahmad I., Abbas T., Ziya A.B., Maqsood A. Structural and magnetic properties of erbium doped nanocrystalline Li–Ni ferrites. *Ceram. Int.* 2014;40(6):7941–7945. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.12.142>
12. Jiang J., Liangchao L., Feng X. Structural analysis and magnetic properties of Gd-doped Li–Ni ferrites prepared using rheological phase reaction method. *J. Rare Earths*. 2007;25(1):79–83. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(07\)60049-0](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(07)60049-0)
13. Mahmoudi M., Kavanlouei M., Maleki-Ghaleh H. Effect of composition on structural and magnetic properties of nanocrystalline ferrite $\text{Li}_{0.5}\text{Sm}_x\text{Fe}_{2.5-x}\text{O}_4$. *Powd. Metall. Met. Ceram.* 2015;54:31–39. <https://doi.org/10.1007/s11106-015-9676-9>
14. Nikumbh A.K., Pawar R.A., Nighot D.V., Gugale G.S., Sangale M.D., Khanvilkar M.B., Nagawade A.V. Structural, electrical, magnetic and dielectric properties of rare-earth substituted cobalt ferrites nanoparticles synthesized by the co-precipitation method. *J. Magn. Magn. Mater.* 2014;355:201–209. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.11.052>
15. Sadykov S.A., Kallaev S.N., Emirov R.M., Alikhanov N.M.-R. Electrical properties of Sm-doped BiFeO_3 ceramics. *Phys. Solid State*. 2023;65(10):1654–1663. <https://doi.org/10.61011/PSS.2023.10.57217.149>
- [Original Russian Text: Sadykov S.A., Kallaev S.N., Emirov R.M., Alikhanov N.M.-R. Electrical properties of Sm-doped BiFeO_3 ceramics. *Fizika tverdogo tela*. 2023;65(10):1727–1736 (in Russ.). <https://doi.org/10.61011/FTT.2023.10.56320.149>]
16. Khabirov R.R., Mass A.V., Kuzmin R.I., Ruktuev A.A., Cherkasova N.Yu., Agafonov M.Yu., Koroleva V.A., Miller A.A. Features of the formation of the structure and properties of Mn–Zn ferrites obtained by sol-gel synthesis. *Tech. Phys. Lett.* 2024;50(9):17–21. <https://doi.org/10.61011/TPL.2024.05.58414.19834>

21. Surzhikov A.P., Frangulyan T.S., Ghyngazov S.A., Lysenko E.N. Investigation of structural states and oxidation processes in $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{4-8}$ using TG analysis. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2012;108(3):1207–1212. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1734-z>
22. Bulai G., Diamandescu L., Dumitru I., Gurlui S., Feder M., Caltun O.F., Effect of rare earth substitution in cobalt ferrite bulk materials. *J. Magn. Magn. Mater.* 2015;390:123–131. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.04.089>
23. Mohanty V., Cheruku R., Vijayan L., Govindaraj G. Ce-substituted Lithium Ferrite: Preparation and Electrical Relaxation Studies. *J. Mater. Sci. Technol.* 2014;30(4):335–341. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2013.10.028>
24. Al-Hilli M.F., Li S., Kassim K.S. Structural analysis, magnetic and electrical properties of samarium substituted lithium–nickel mixed ferrites. *J. Magn. Magn. Mater.* 2012;324(5):873–879. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.10.005>
25. An S.Y., Shim I.B., Kim C.S. Synthesis and magnetic properties of LiFe_5O_8 powders by a sol–gel process. *J. Magn. Magn. Mater.* 2005;290–291:1551–1554. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.11.244>
26. Mazen S.A., Abu-Elsaad N.I. Characterization and magnetic investigations of germanium-doped lithium ferrite. *Ceram. Int.* 2014;40(7):11229–11237. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.03.167>
27. Abdellatif M.H., El-Komy G.M., Azab A.A., Magnetic characterization of rare earth doped spinel ferrite. *J. Magn. Magn. Mater.* 2017;442:445–452. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.07.020>
28. Berbenni V., Marini A., Capsoni D. Solid state reaction study of the system $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$. *Z. Naturforschung – Sect. J. Phys. Sci.* 1998;53:997–1003. <https://doi.org/10.1515/zna-1998-1212>
- [Original Russian Text: Khabirov R.R., Mass A.V., Kuzmin R.I., Rukhtuev A.A., Cherkasova N.Yu., Agafonov M.Yu., Koroleva V.A., Miller A.A. Features of the formation of the structure and properties of Mn–Zn ferrites obtained by sol-gel synthesis. *Pis'ma v Zhurnal tekhnicheskoi fiziki.* 2024;50(9):21–26 (in Russ.). <https://doi.org/10.61011/PJTF.2024.09.57563.19834>]
17. Lysenko E.N., Vlasov V.A., Nikolaeva S.A., Nikolaev E.V. TG, DSC, XRD, and SEM studies of the substituted lithium ferrite formation from milled $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{CO}_3$ precursors. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2023;148(4):1445–1453. <https://doi.org/10.1007/s10973-022-11665-1>
18. Lysenko E.N., Surzhikov A.P., Astafyev A.L. Thermomagnetometric analysis of lithium ferrites. *J. Therm. Anal. Colorim.* 2019;136(2):441–445. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7678-9>
19. Lysenko E.N., Nikolaeva S.A., Surzhikov A.P., Ghyngazov S.A., Plotnikova I.V., Zhuravlev A., Zhuravleva E.V. Electrical and magnetic properties of ZrO_2 -doped lithium-titanium-zinc ferrite ceramics. *Ceram. Int.* 2019;45(16):20148–20154. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.282>
20. Ridley D.H., Lessoff H., Childress J.D. Effect of lithium and oxygen losses on magnetic and crystallographic properties of spinel lithium ferrite. *J. Am. Ceram. Soc.* 1970;53(6):304–311. <https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.1970.TB12113.X>
21. Surzhikov A.P., Frangulyan T.S., Ghyngazov S.A., Lysenko E.N. Investigation of structural states and oxidation processes in $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{4-8}$ using TG analysis. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2012;108(3):1207–1212. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1734-z>
22. Bulai G., Diamandescu L., Dumitru I., Gurlui S., Feder M., Caltun O.F., Effect of rare earth substitution in cobalt ferrite bulk materials. *J. Magn. Magn. Mater.* 2015;390:123–131. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.04.089>
23. Mohanty V., Cheruku R., Vijayan L., Govindaraj G. Ce-substituted Lithium Ferrite: Preparation and Electrical Relaxation Studies. *J. Mater. Sci. Technol.* 2014;30(4):335–341. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2013.10.028>
24. Al-Hilli M.F., Li S., Kassim K.S. Structural analysis, magnetic and electrical properties of samarium substituted lithium–nickel mixed ferrites. *J. Magn. Magn. Mater.* 2012;324(5):873–879. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.10.005>
25. An S.Y., Shim I.B., Kim C.S. Synthesis and magnetic properties of LiFe_5O_8 powders by a sol–gel process. *J. Magn. Magn. Mater.* 2005;290–291:1551–1554. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.11.244>
26. Mazen S.A., Abu-Elsaad N.I. Characterization and magnetic investigations of germanium-doped lithium ferrite. *Ceram. Int.* 2014;40(7):11229–11237. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.03.167>
27. Abdellatif M.H., El-Komy G.M., Azab A.A., Magnetic characterization of rare earth doped spinel ferrite. *J. Magn. Magn. Mater.* 2017;442:445–452. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.07.020>
28. Berbenni V., Marini A., Capsoni D. Solid state reaction study of the system $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$. *Z. Naturforschung – Sect. J. Phys. Sci.* 1998;53:997–1003. <https://doi.org/10.1515/zna-1998-1212>

Об авторах

Елькина Юлия Сергеевна, аспирант, проблемная научно-исследовательская лаборатория электроники диэлектриков и полупроводников, Исследовательская школа физики высокоэнергетических процессов, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, д. 30). E-mail: ysm7@tpu.ru. Scopus Author ID 58892380200, ResearcherID HHS-0003-2022, SPIN-код РИНЦ 6717-1540, <https://orcid.org/0000-0002-2708-9872>

Власов Виталий Анатольевич, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, проблемная научно-исследовательская лаборатория электроники диэлектриков и полупроводников, Исследовательская школа физики высокоэнергетических процессов, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, д. 30). E-mail: vlvtan@tpu.ru. Scopus Author ID 7202194125, ResearcherID K-1257-2013, SPIN-код РИНЦ 2003-8431, <https://orcid.org/0000-0002-5946-2117>

Лысенко Елена Николаевна, д.т.н., профессор, заведующая лабораторией, проблемная научно-исследовательская лаборатория электроники диэлектриков и полупроводников, Исследовательская школа физики высокоэнергетических процессов, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, д. 30). E-mail: lysenkoen@tpu.ru. Scopus Author ID 25027787100, ResearcherID K-1582-2013, SPIN-код РИНЦ 6536-9390, <https://orcid.org/0000-0002-5093-2207>

Суржилов Анатолий Петрович, д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой – руководитель отделения на правах кафедры, отделение контроля и диагностики, Инженерная школа неразрушающего контроля и безопасности, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, д. 30). E-mail: surzhikov@tpu.ru. Scopus Author ID 6603494148, ResearcherID K-1224-2013, SPIN-код РИНЦ 1875-0293, <https://orcid.org/0000-0003-2795-398X>

About the Authors

Yuliya S. Elkina, Postgraduate Student, Research Laboratory for Electronics, Semiconductors and Dielectrics, Research School of High-Energy Physics, Tomsk Polytechnic University (30, Lenina pr., Tomsk, 634034, Russia). E-mail: ysm7@tpu.ru. Scopus Author ID 58892380200, ResearcherID HHS-0003-2022, RSCI SPIN-code 6717-1540, <https://orcid.org/0000-0002-2708-9872>

Vitaly A. Vlasov, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Research Laboratory for Electronics, Semiconductors and Dielectrics, Research School of High-Energy Physics, Tomsk Polytechnic University (30, Lenina pr., Tomsk, 634034, Russia). E-mail: vlvtan@tpu.ru. Scopus Author ID 7202194125, ResearcherID K-1257-2013, RSCI SPIN-code 2003-8431, <https://orcid.org/0000-0002-5946-2117>

Elena N. Lysenko, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Laboratory, Research Laboratory for Electronics, Semiconductors and Dielectrics, Research School of High-Energy Physics, Tomsk Polytechnic University (30, Lenina pr., Tomsk, 634034, Russia). E-mail: lysenkoen@tpu.ru. Scopus Author ID 25027787100, ResearcherID K-1582-2013, RSCI SPIN-code 6536-9390, <https://orcid.org/0000-0002-5093-2207>

Anatoly P. Surzhikov, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Head of the Department, Division for Testing and Diagnostics, School of Non-Destructive Testing, Tomsk Polytechnic University (30, Lenina pr., Tomsk, 634034, Russia). surzhikov@tpu.ru. Scopus Author ID 6603494148, ResearcherID K-1224-2013, RSCI SPIN-code 1875-0293, <https://orcid.org/0000-0003-2795-398X>

УДК 54.03; 537

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-2-167-184>

EDN ABZEFD



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Поствибрационная активность электрохимически активированной воды

О.В. Слатинская, Г.О. Степанов✉, О.В. Фартушная, Е.В. Зубков, А.Д. Затыкина, О.М. Гизитдинова,
Н.С. Карпов, А.В. Смирнов, В.С. Борискин, Н.Н. Родионова, А.О. Петрова

НПФ «Материа Медика Холдинг», Москва, 129272 Россия

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

Аннотация

Цели. Недавно открыто, что при последовательной вибрационной обработке интактной воды совместно с раствором вещества, находящихся в разных, вплотную расположенных пробирках, можно получить образцы воды, обладающие измененными физико-химическими свойствами. Такие образцы названы нами «вибрационными итерациями». При добавлении вибрационных итераций в исходную субстанцию, они способны изменять ее физико-химические свойства, т.е. вибрационные итерации обладают поствибрационной активностью. Кроме того, было показано, что вибрационные итерации можно получить при использовании в качестве исходной субстанции воды, обработанной магнитным полем. Это позволило предположить, что феномен поствибрационной активности имеет универсальный характер. Для подтверждения этой гипотезы в настоящем исследовании в качестве исходной субстанции для приготовления вибрационных итераций использовали воду, обработанную электрическим сигналом с различными параметрами (электрохимически активированная вода).

Методы. Изучение физико-химических свойств полученных вибрационных итераций, которые являются производными от электрохимически активированной воды, проводили методами кондуктометрии, терагерцовой спектроскопии, радиометрии. Воздействие исходной субстанции или ее вибрационных итераций на интактную воду (нейтральный носитель) оценивали методом динамического рассеяния света. Для этого измеряли интенсивность рассеяния света образцом и гидродинамический диаметр оптических гетерогенностей. Кроме этого, пропускали через образцы электрический сигнал для определения коэффициента его ослабления.

Результаты. Показано, что полученные вибрационные итерации и их смеси с водой отличаются от интактной воды по значениям удельной электропроводности, потока мощности микроволнового излучения, а также по вкладу основного (Дебаевского) релаксационного процесса в общий диэлектрический отклик. Смеси вибрационных итераций с водой также отличаются от интактной воды по размеру оптических гетерогенностей. Аналогично вибрационным итерациям, для которых в качестве исходной субстанции использовали растворы высоко- и низкомолекулярных веществ, вибрационные итерации, полученные с использованием электрохимически активированной воды, в соответствии с физико-химическими свойствами могут быть классифицированы на различные группы (фракции). Показано, что физико-химические характеристики таких групп изменяются в различной степени в зависимости от показателей электрического сигнала, использованного для получения исходной субстанции. Кроме того, в данных смесях меняется эффективность распространения электрического сигнала, оцениваемая по коэффициенту его ослабления. Внесение исходной субстанции (электрохимически активированной воды) в интактную воду также приводит к изменениям физико-химических свойств полученной смеси по сравнению с контролем. Аналогично, в зависимости от показателей электрического сигнала, использованного для получения исходной субстанции, выраженность изменений физико-химических характеристик смеси различается.

Выводы. Показана принципиальная возможность получения вибрационных итераций из электрохимически активированной воды, аналогично вибрационным итерациям растворов, использованных в других исследованиях, что является подтверждением универсальности феномена поствибрационной активности.

Ключевые слова

вибрационные итерации, поствибрационная активность, электрохимическая активация, водные растворы, кондуктометрия, ТГц-спектроскопия, динамическое рассеяние света, оптические гетерогенности

Поступила: 19.12.2024

Доработана: 03.02.2024

Принята в печать: 21.02.2025

Для цитирования

Слатинская О.В., Степанов Г.О., Фартушная О.В., Зубков Е.В., Затыкина А.Д., Гизитдинова О.М., Карпов Н.С., Смирнов А.В., Борискин В.С., Родионова Н.Н., Петрова А.О. Поствибрационная активность электрохимически активированной воды. *Тонкие химические технологии*. 2025;20(2):167–184. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-2-167-184>

RESEARCH ARTICLE

Post-vibration activity of electrochemically activated water

Olga V. Slatinskaia, German O. Stepanov✉, Olga V. Fartushnaya, Evgenii V. Zubkov,
Anastasia D. Zatykina, Olesya M. Gizitdinova, Nikita S. Karpov, Alexey V. Smirnov, Vladimir S. Boriskin,
Natalia N. Rodionova, Anastasia O. Petrova

NPF "MATERIA MEDICA HOLDING," Moscow, 129272 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: stepanovgo@materiamedica.ru

Abstract

Objectives. It was recently discovered that water samples with modified physicochemical properties can be obtained by successive vibration treatment of intact water together with a solution of a substance located in separate closely spaced vials. We refer to such samples as iterations. By adding the vibrational iterations into the initial substance, the physicochemical properties of the latter are changed, i.e., they demonstrate post-vibration activity. In addition, it has been shown that vibrational iterations can be obtained using water treated with a magnetic field as the initial substance. On this basis, we may hypothesize that the phenomenon of post-vibration activity is universal. To confirm this hypothesis, water treated with an electric signal having various parameters (electrochemically activated water) was used as the initial substance for the preparation of vibrational iterations.

Methods. The physicochemical properties of vibrational iterations, which were obtained from electrochemically activated water, were studied by conductometry, terahertz spectroscopy, and radiometry. The effect of the initial substance or its vibrational iterations on intact water (a neutral carrier) was evaluated by dynamic light scattering. For this purpose, the intensity of light scattering by the sample and the hydrodynamic diameter of optical heterogeneities were measured. The attenuation coefficient of an additional electric signal applied to the samples was determined.

Results. The obtained vibrational iterations differ from intact water and their mixtures with intact water in terms of specific electrical conductivity, power flux density of microwave radiation, as well as in the contribution of the main (Debye) relaxation process to the overall dielectric response. Mixtures of vibrational iterations with water also differ from intact water in terms of the size of optical heterogeneities. By analogy with the vibrational iterations for which solutions of high- and low-molecular-weight substances were used as the initial substance, vibrational iterations obtained using electrochemically activated water can be classified into different groups (fractions) according to their physicochemical characteristics. Different degrees of changes in the physicochemical characteristics are observed depending on the parameters of the electric signal used to obtain the initial substance. The efficiency of electrical signal propagation in these mixtures, as estimated by the signal strength attenuation coefficient, is additionally changed. The addition of the initial substance (electrochemically activated water) to intact water also leads to changes in the physicochemical properties of the resulting mixture compared to the control. Depending on the parameters of the electric signal used to obtain the initial substance, the magnitude of changes in the physicochemical characteristics of these mixtures similarly varies.

Conclusions. The fundamental possibility of obtaining vibrational iterations from electrochemically activated water similarly to vibrational iterations prepared in other studies, was demonstrated. This confirms the universality of the phenomenon of post-vibration activity.

Keywords

vibrational iterations, post-vibration activity, electrochemical activation, aqueous solutions, conductometry, THz spectroscopy, dynamic light scattering, optical heterogeneities

Submitted: 19.12.2024

Revised: 03.02.2024

Accepted: 21.02.2025

For citation

Slatinskaia O.V., Stepanov G.O., Fartushnaya O.V., Zubkov E.V., Zatykina A.D., Gizitdinova O.M., Karpov N.S., Smirnov A.V., Boriskin V.S., Rodionova N.N., Petrova A.O. Post-vibration activity of electrochemically activated water. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2025;20(2):167–184. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-2-167-184>

1. ВВЕДЕНИЕ

Вибрационная обработка различных веществ (низко- и высокомолекулярных) изменяет их свойства и наделяет способностью к дистантным взаимодействиям [1, 2–4]. Недавно открыто, что последовательной вибрационной обработкой (кроссингом) двух растворов, одним из которых является раствор исходной субстанции, а вторым — нейтральный носитель (интактная вода), находящихся в разных, вплотную расположенных пробирках, можно получить образцы воды с отличными от нейтрального носителя физико-химическими свойствами. Такие образцы воды названы вибрационными итерациями [1]. В отличие от нейтрального носителя, добавление вибрационных итераций в исходную субстанцию приводит к изменению ее физико-химических свойств, т.е. вибрационные итерации обладают поствибрационной активностью. Вибрационные итерации отличаются и от интактной воды по физико-химическим свойствам, что позволяет провести их классификацию на группы (фракции).

Кроме того, было показано, что вибрационные итерации можно получить не только из высоко- и низкомолекулярных веществ, используемых в качестве исходной субстанции, но и из воды, обработанной внешним физическим фактором, например, магнитным полем [5]. Так, исследование вибрационных итераций, приготовленных из омагниченной воды, показало, что они отличаются друг от друга по физико-химическим свойствам [5]. Вероятно, различные физические факторы могут быть использованы для получения образцов с поствибрационной активностью. Одной из форм воздействия, которое способно оказывать влияние на физико-химические свойства воды, является электрохимическая активация (ЭХА) [6–8]. ЭХА осуществляется путем пропускания через воду электрического сигнала с заданными характеристиками [9–17]. Таким образом, мы предполагаем, что ЭХА-вода может быть использована для приготовления вибрационных итераций.

Целью данного исследования являлось подтверждение универсального характера феномена поствибрационной активности. Для этого из воды, предварительно подверженной электрическому воздействию с различными параметрами сигнала, были получены вибрационные итерации, и изучена возможность в соответствии с особенностями физико-химических

свойств классифицировать их на фракции, обладающие поствибрационной активностью. Затем было изучено действие различных фракций вибрационных итераций, а также исходной субстанции (ЭХА-воды), из которой были приготовлены вибрационные итерации, на физико-химические свойства интактной воды.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В исследовании использовалась сверхчистая вода, полученная с помощью системы очистки воды Milli-Q Integral 5 (Millipore, Франция). Свежеполученная очищенная вода с удельной проводимостью ~ 0.06 мкСм/см выдерживалась не менее 1 ч в условиях окружающей среды (температура 24.5°C и влажность 45–50% при нормальном атмосферном давлении). После этого удельная проводимость воды составила 0.731 ± 0.011 мкСм/см. Очищенная вода также представлена среди экспериментальных образцов, где она обозначена как «интактная вода».

2.1. Тестируемые образцы

В соответствии с целью работы, исследовались вибрационные итерации ЭХА-воды, их смеси с интактной водой (для оценки их поствибрационной активности по отношению к интактной воде), а также смеси ЭХА-воды с интактной водой (для оценки ее активности по отношению к интактной воде). Для выполнения ЭХА воды были выбраны напряжения менее 0.8 В и более 8 В, что превышает порог электролиза воды, который составляет около 1.5–2.0 В [18]. Электрическое воздействие осуществлялось как постоянным, так и синусоидальным сигналом. Частота синусоидального сигнала составляла 12.6 Гц, которая соответствует частоте ионного циклотронного резонанса воды (12.6 Гц) [9].

Таким образом было приготовлено 3 группы образцов.

Группа 1. Вибрационные итерации ЭХА-воды:

- вибрационные итерации воды, к которой прикладывался постоянный электрический сигнал с напряжением 0.8 В (далее вибрационные итерации «ЭХА-вода 0.8 В»);
- вибрационные итерации воды, к которой прикладывался синусоидальный электрический сигнал

- с амплитудой 0.8 В и частотой 12.6 Гц (далее вибрационные итерации «ЭХА-вода 0.8 В, 12.6 Гц»);
- вибрационные итерации воды, к которой прикладывался постоянный электрический сигнал с напряжением 8 В (далее вибрационные итерации «ЭХА-вода 8 В»);
- вибрационные итерации воды, к которой прикладывался синусоидальный электрический сигнал с амплитудой 8 В и частотой 12.6 Гц (далее вибрационные итерации «ЭХА-вода 8 В, 12.6 Гц»);
- вибрационные итерации воды, предварительно размещенной в кювете для обработки электрическим сигналом, но в отсутствии прикладываемого к электродам кюветы напряжения (далее вибрационные итерации «ЭХА-вода 0 В»).

Группа 2. Смеси вибрационных итераций ЭХА-воды с интактной водой в объемном соотношении 1 : 9 и контроль:

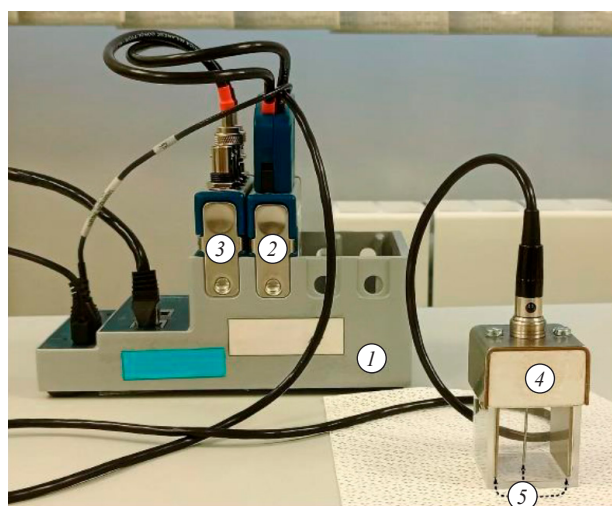
- вибрационные итерации ЭХА-воды (группа 1) + интактная вода;
- контроль (смесь «интактная вода + интактная вода»).

Группа 3. Смеси ЭХА-воды с интактной водой в объемном соотношении 1 : 9 и контроль:

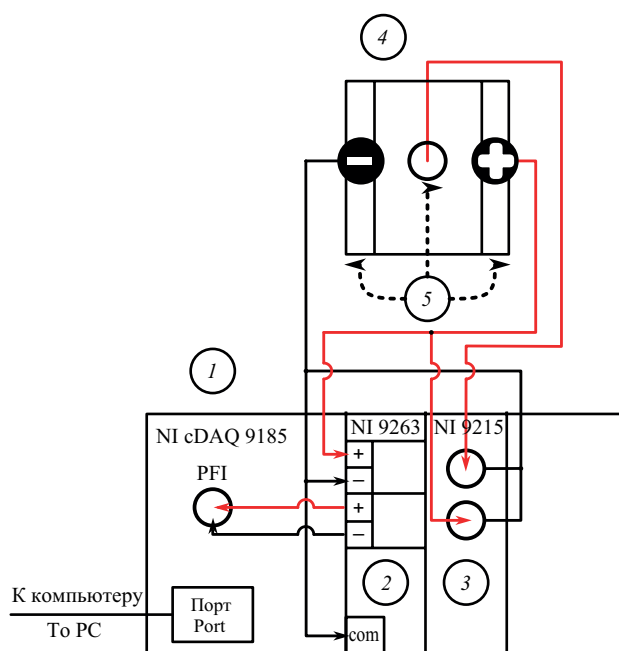
- вода, через которую пропусклся электрический сигнал с различными параметрами (ЭХА-вода) + интактная вода;
- контроль (смесь «интактная вода + интактная вода»).

2.2. Получение ЭХА-воды: обработка воды электрическим сигналом

Для получения ЭХА-воды использовали устройство для обработки растворов электрическим сигналом (ООО «Витэк-Автоматика», Россия) — аппаратно-программный комплекс, который состоит из генератора сигналов произвольной формы (NI 9263, *National Instruments*, США) и измерительного модуля (NI 9215, *National Instruments*, США), установленных в шасси (cDAQ-9185, *National Instruments*, USA). Установка работает под управлением программного обеспечения LabView (*National Instruments*, USA). Контроль периода инкубации воды осуществляли с помощью лабораторного таймера (*VWR® Traceable®*, Германия). Внешний вид и принципиальная схема устройства обработки растворов электрическим сигналом представлен на рис. 1.



(a)



(b)

Рис. 1. (a) Внешний вид и (b) схема устройства для обработки растворов электрическим сигналом.

(1) шасси NI cDAQ-9185; (2) модуль NI 9263 (генератор сигналов произвольной формы); (3) модуль NI 9215 (аналого-цифровой измеритель параметров сигнала); (4) кювета из оптического стекла; (5) погружные пластинчатые электроды из нержавеющей стали, расположенные вдоль стенок кюветы, и игольчатый электрод в центре кюветы

Fig. 1. (a) Photo and (b) schematic diagram of the electric signal treatment device.

(1) NI cDAQ-9185 chassis; (2) NI 9263 module (arbitrary waveform generator); (3) NI 9215 module (analog-to-digital signal meter); (4) optical glass cuvette; (5) stainless steel immersed plate electrodes located along the walls of the cuvette, and a needle electrode, which is located in the center of the cuvette

В кювету из оптического стекла (кат. номер 704-001-30-10, *Hellma Analytyscs*, Германия) вносили 18 мл воды очищенной. Вдоль двух противоположных стенок кюветы (с внутренней стороны) помещали два пластинчатых электрода выполненных из нержавеющей стали марки AISI 304. Площадь электрода, полностью закрывала соответствующую стенку кюветы. Далее на протяжении 60 мин к пластинчатым электродам прикладывали разность потенциалов со следующими параметрами:

- постоянный электрический сигнал с напряжением 0.8 В;
- синусоидальный электрический сигнал с амплитудой 0.8 В и частотой 12.6 Гц;
- постоянный электрический сигнал с напряжением 8 В;
- синусоидальный электрический сигнал с амплитудой 8 В и частотой 12.6 Гц;
- электрический сигнал с напряжением 0 В (т.е. генератор электрического сигнала выключен).

Таким образом были получены 5 типов образцов ЭХА-воды.

2.3. Приготовление вибрационных итераций из ЭХА-воды

Из каждого типа ЭХА-воды, полученной в соответствии с параметрами электрических сигналов, прикладываемых к электродам, готовили ряд вибрационных итераций (т.е. из 5 типов образцов ЭХА-воды было получено 5 различных рядов вибрационных итераций). При приготовлении рядов вибрационных

итераций использовали флаконы из прозрачного боросиликатного стекла (250 мл, *Simax*, Чехия). Методика приготовления вибрационных итераций представлена на рис. 2:

- ЭХА-воду объемом 18 мл помещали во флакон из боросиликатного стекла (рис. 2). Далее в другой такой же флакон вносили 180 мл интактной воды (нейтрального носителя). Наполненные флаконы помещали вплотную друг к другу и подвергали совместному вибрационному воздействию на вортексе (*MS 3 basic* с платформой *MS 1.21*, *IKA-Werke*, Германия) в течение 10 с при 3000 об/мин, после чего оставляли инкубироваться в течение 1 мин при комнатной температуре 24.5°C. В результате во флаконе с интактной водой получали 180 мл нулевой вибрационной итерации (далее И0).
- Для получения вибрационной итерации № 1 (И1), флакон со 180 мл вибрационной итерации И0 размещали вплотную с другим флаконом из боросиликатного стекла с интактной водой (нейтральный носитель) в объеме 180 мл и подвергали совместному (при плотном контакте) вибрационному воздействию на вортексе на протяжении 10 с при 3000 об/мин, после чего оставляли инкубироваться в течение 1 мин при комнатной температуре. В результате во флаконе с интактной водой получали 180 мл вибрационной итерации И1.
- Указанные выше действия повторяли аналогичным образом для получения вибрационных итераций, вплоть до И7 (этап 2, рис. 2). Образцы от И0 до И7 составляли ряд итераций.

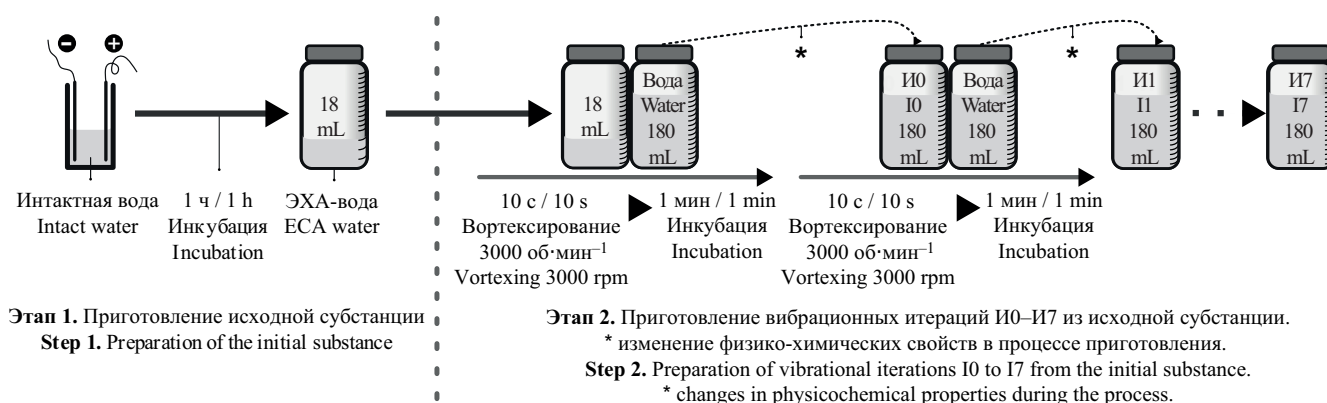


Рис. 2. Приготовление вибрационных итераций электрохимически активированной воды. Обозначения: Вода — интактная вода (нейтральный носитель); ЭХА-вода — электрохимически активированная вода; И0 — нулевая вибрационная итерация ЭХА-воды, И1 — вибрационная итерация № 1 ЭХА-воды, ..., И7 — вибрационная итерация № 7 ЭХА-воды

Fig. 2. Preparation of vibrational iterations of electrochemically activated water. Designations: Water is intact water (neutral carrier); ECA water is electrochemically activated water; I0 is the zero vibrational iteration of ECA water, I1 is the vibrational iteration No. 1 of ECA water, ..., I7 is the vibrational iteration No. 7 of ECA water

Вибрационные итерации ЭХА-воды были приготовлены в один день при комнатной температуре. Если изучение свойств вибрационных итераций или содержащих их смесей проводили не в день приготовления, то в день анализа вибрационных итераций, их однократно обрабатывали на вортексе 10 с, 3000 об/мин. Перед приготовлением смесей с ЭХА-водой ее подвергали повторному воздействию электрическим сигналом в течение 1 ч при тех же параметрах, что были использованы изначально.

2.4. Приготовление смесей с интактной водой

Для исследования способности ЭХА-воды (субстанции) и вибрационных итераций ЭХА-воды изменять физико-химические свойства интактной воды, были приготовлены смеси вибрационных итераций (или ЭХА-воды, или контроля — интактной воды) с интактной водой в объемном соотношении 1 : 9. Смеси готовили непосредственно перед проведением измерений. В зависимости от необходимого для измерений конечного объема, смеси готовили в виалах из боросиликатного стекла на 20 или 40 мл (*Glastechnik Grafenroda*, Германия) — для радиометрии или кондуктометрии соответственно; в пластиковых пробирках на 2 мл (*Eppendorf*, Германия) — для терагерцовой (ТГц) спектроскопии.

3. МЕТОДЫ АНАЛИЗА

3.1. Кондуктометрия, радиометрия и ТГц-спектроскопия

Изучение свойств образцов проводили методами кондуктометрии (определение удельной электропроводности) и радиометрии (измерение плотности потока мощности излучения) также, как описано в [1]. Исследование методом ТГц-спектроскопии (определение диэлектрической проницаемости ϵ_1 , т.е. вклада основного (Дебаевского) релаксационного процесса в общий диэлектрический отклик) проводили двумя способами:

- 1) смешивая 1 часть тестируемого образца (контроля или вибрационных итераций ЭХА-воды) с 99 частями интактной воды (согласно [1]);
- 2) смешивая 1 часть тестируемого образца (контроля, ЭХА-воды или вибрационных итераций ЭХА-воды) с 9 частями интактной воды.

Методом кондуктометрии проведено 9 измерений образцов, радиометрии — не менее 6, ТГц-спектроскопии — не менее 10 измерений.

В настоящей работе анализировали вибрационные итерации относительно интактной воды, классифицированные в соответствии с [1] на 4 группы (фракции) по их уникальным физико-химическим свойствам, а также и по их способности влиять на физико-химические свойства интактной воды и водных растворов (так называемое «модифицирующее действие») (табл. 1). Эти 4 типа фракций были названы

Таблица 1. Классификация вибрационных итераций на фракции по изменению физико-химических характеристик относительно интактной воды [1]

Table 1. Classification of vibrational iterations into fractions according to changes in physicochemical characteristics relative to intact water [1]

Параметр (метод анализа) Parameter (method of analysis)	Наличие отличий от интактной воды Presence of differences from intact water			
	Натив Native	Полунатив Semi-Native	Полуактив Semi-Active	Актив Active
Физико-химические свойства (кондуктометрия, радиометрия) Physicochemical properties (conductometry and radiometry)	–	+	–	+
Модифицирующее действие (ТГц-спектроскопия) Modifying effect (THz spectroscopy)	–	–	+	+

Примечание: результат тестирования считался положительным (символ «+» в таблице), если он соответствовал критериям приемлемости; в противном случае результат принимался за отрицательный (символ «–» в таблице). Критерии приемлемости: полученные значения для вибрационных итераций должны статистически значимо ($p < 0.05$) отличаться от значений для интактной воды: на $\pm 5\%$ и более (по данным кондуктометрии и ТГц-спектроскопии) и на $+10\%$ и более (по данным радиометрии). Значения, полученные для интактной воды, принимали за 100%.

Note: the test result was considered positive (“+”) if it met the acceptance criteria. Otherwise, the result was taken as negative (“–”). The acceptance criteria: the values obtained for vibrational iterations should statistically significantly ($p < 0.05$) differ from those of intact water by $\pm 5\%$ or more (by conductometry and THz spectroscopy) and by $+10\%$ or more (by radiometry). The values obtained for intact water were taken as 100%.

«Актив», «Натив», «Полуактив» и «Полунатив». В работе [1] было продемонстрировано, что количество фракций Актив возрастает в конце рядов итераций и со временем при их хранении. Кроме того, фракция Актив проявляет устойчивость по своим физико-химическим параметрам при смешивании с другими типами фракций. В нашей работе для исследования модифицирующего действия вибрационных итераций на интактную воду использовали только фракции Актив, Натив или Полунатив.

Помимо кондуктометрии, радиометрии и ТГц-спектроскопии, для анализа образцов использовали динамическое рассеяние света и осциллографию — определение коэффициента ослабления электрического сигнала, прошедшего через изучаемый образец.

3.2. Динамическое рассеяние света

В исследуемых растворах проводили определение интенсивности рассеяния света и получали распределение гидродинамического диаметра оптических гетерогенностей в диапазоне 50–200 нм на анализаторе Photocor Compact-Z (ООО «Фотокор», Россия). Анализатор оснащен полупроводниковым термостабилизированным лазером непрерывного действия с $\lambda = 638$ нм (максимальная мощность 80 мВт) с термостатирующей ячейкой ($25 \pm 0.1^\circ\text{C}$). Регистрацию сигнала осуществляли на протяжении 20 с, количество накоплений сигнала составило 10. Было проведено не менее 10 измерений каждого образца. Для установления диаметра частиц по уравнению Стокса–Эйнштейна, величину вязкости воды принимали за 0.89 мПа·с. Расчет распределений по размерам проводили при помощи поставляемого с прибором программного обеспечения DynaLS, версия 2.8.3 (Alango, Израиль).

3.3. Определение коэффициента ослабления электрического сигнала, прошедшего через изучаемый образец (осциллография)

В чистую кювету установки для обработки электрическим сигналом заливали 18 мл смеси «ЭХА-вода + интактная вода» (группа 3) или «вибрационная итерация + интактная вода» (группа 2) в объемном соотношении 1 : 9 и погружали в нее электроды. Далее подавали электрический сигнал, параметры которого совпадали с параметрами сигнала, использованного для приготовления ЭХА-воды; продолжительность воздействия электрическим сигналом составляла 3 мин. Процедуру повторяли 5 раз. Во всех случаях (и для подачи постоянных, и для подачи переменных (синусоидальных) сигналов к пластинчатым электродам («–» электрод и «+» электрод) кюветы

подключали к генератору сигналов произвольной формы NI 9263 (*National Instruments*, США) (рис. 1б). Запись сигнала проводили при помощи модуля NI 9215 (*National Instruments*, США), с которого синхронно снимали две осциллограммы: одна — между пластинчатыми электродами, а вторая — между одним пластинчатым электродом и дополнительным игольчатым электродом, который расположен по центру кюветы. При этом оценивали коэффициент ослабления напряжения подаваемого сигнала:

- коэффициент ослабления для постоянных сигналов рассчитывали как отношение средней разности потенциалов между центральным и пластинчатым отрицательным электродами кюветы к средней разности потенциалов между пластинчатыми отрицательным и положительным электродами кюветы (рис. 1б);
- коэффициент ослабления для переменных (синусоидальных) сигналов рассчитывали как отношение средней амплитуды разности потенциалов между центральным и пластинчатым электродами кюветы к подаваемой средней амплитуде разности потенциалов между пластинчатыми электродами кюветы (рис. 1б).

3.4. Статистический анализ

Статистическую обработку данных проводили в программе RStudio 2023.09.1+494 (© 2009–2023 R Foundation for Statistical Computing, Вена, Австрия) с использованием пакета R версии 4.2.2. Нормальность распределения оценивали по тесту Шапиро–Уилка, гомогенность дисперсий — по тесту Бартлетта. Сравнение групп проводили с помощью t-критерия Стьюдента–Уэлча и теста Краскела–Уоллиса с последующим тестом Данна. Различия между группами считали статистически значимыми при значениях $p < 0.05$.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

4.1. Физико-химические свойства и модифицирующее действие вибрационных итераций ЭХА-воды. Классификация итераций на фракции

Проведена оценка физико-химических свойств и модифицирующего действия вибрационных итераций И0–И7 при использовании в качестве исходной субстанции ЭХА-воды 5 различных типов. В результате кроссинга воды с исходной субстанцией (рис. 2), получено 5 рядов вибрационных итераций. Для каждой итерации были проанализированы физико-химические свойства и действие на интактную воду (модифицирующее действие), результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2. Физико-химические свойства и модифицирующее действие вибрационных итераций

Table 2. Physicochemical properties and modifying effect of vibrational iterations

Исходная субстанция Initial substance	Номер итерации / Iteration number							
	И0 / I0	И1 / I1	И2 / I2	И3 / I3	И4 / I4	И5 / I5	И6 / I6	И7 / I7
Удельная электропроводность, % Specific electrical conductivity, %								
ЭХА-вода 0.8 В ECA water 0.8 V	99.9 ± 2.2	107.2 ± 1.1*	103.0 ± 3.0	100.9 ± 1.6	106.5 ± 1.2*	119.2 ± 1.1*	102.9 ± 0.8	103.4 ± 0.8
ЭХА-вода 0.8 В, 12.6 Гц ECA water 0.8 V, 12.6 Hz	143.1 ± 15.4*	140.3 ± 8.2*	139.3 ± 4.5*	143.9 ± 11.2*	146.7 ± 5.6*	133.7 ± 5.5*	147.6 ± 13.5*	142.2 ± 9.9*
ЭХА-вода 8 В ECA water 8 V	121.0 ± 1.8*	113.8 ± 1.6*	112.6 ± 4.4*	112.4 ± 4.7*	112.0 ± 0.3*	112.9 ± 1.3*	119.5 ± 0.1*	121.7 ± 0.6*
ЭХА-вода 8 В, 12.6 Гц ECA water 8 V, 12.6 Hz	108.8 ± 3.4	114.7 ± 6.3*	118.8 ± 7.1*	112.1 ± 4.4	112.0 ± 0.8	119.6 ± 5.5*	112.2 ± 4.1	112.0 ± 0.8
ЭХА-вода 0 В ECA water 0 V	126.7 ± 0.2*	111.0 ± 0.2*	111.2 ± 0.4*	112.2 ± 2.0*	112.2 ± 0.9*	112.1 ± 2.0*	121.3 ± 4.1*	119.2 ± 3.2*
Мощность потока излучения в ГГц-диапазоне, % Power flux density across GHz range, %								
ЭХА-вода 0.8 В ECA water 0.8 V	94.0 ± 3.1#	103.7 ± 3.4	113.4 ± 4.5*	110.8 ± 3.6#	109.4 ± 6.5#	87.0 ± 10.2#	125.4 ± 10.4*	102.9 ± 11.0
ЭХА-вода 0.8 В, 12.6 Гц ECA water 0.8 V, 12.6 Hz	116.4 ± 5.8*	135.8 ± 12.2*	128.4 ± 10.2*	141.0 ± 18.5*	70.9 ± 1.7#	185.6 ± 6.6*	84.5 ± 2.8#	182.2 ± 5.6*
ЭХА-вода 8 В ECA water 8 V	167.5 ± 8.3*	165.4 ± 14.3*	128.1 ± 20.7*	117.5 ± 16.6	96.1 ± 4.5	87.1 ± 5.2*#	81.8 ± 3.3#	107.5 ± 5.8#
ЭХА-вода 8 В, 12.6 Гц ECA water 8 V, 12.6 Hz	111.7 ± 14.3*	108.2 ± 4.2*	140.3 ± 14.5*	119.8 ± 9.2*	150.7 ± 24.8*	90.4 ± 7.5#	119.1 ± 11.3*	88.5 ± 5.5#
ЭХА-вода 0 В ECA water 0 V	100.0 ± 20.9	108.1 ± 16.3#	95.6 ± 6.3	107.3 ± 16.0	117.6 ± 21.8*	117.5 ± 12.5*	210.1 ± 8.9 #	107.2 ± 7.3#
Диэлектрическая проницаемость ϵ_{el} (модифицирующее действие) ¹ , % Dielectric constant ϵ_{el} (modifying effect) ¹ , %								
ЭХА-вода 0.8 В ECA water 0.8 V	103.8 ± 5.3	99.9 ± 8.5*	102.8 ± 9.7	95.2 ± 4.9	97.1 ± 3.1*	102.5 ± 6.9	100.0 ± 6.7	102.9 ± 4.3
ЭХА-вода 0.8 В, 12.6 Гц ECA water 0.8 V, 12.6 Hz	104.2 ± 5.8*	105.4 ± 3.3*	103.0 ± 3.7*	101.3 ± 3.8	95.0 ± 5.8*	106.0 ± 5.1*	101.9 ± 4.2	107.2 ± 3.1*

Таблица 2. Продолжение
Table 2. Continued

Исходная субстанция Initial substance	Номер итерации / Iteration number							
	И0 / I0	И1 / I1	И2 / I2	И3 / I3	И4 / I4	И5 / I5	И6 / I6	И7 / I7
ЭХА-вода 8 В ECA water 8 V	99.7 ± 4.6	103.8 ± 7.7	101.3 ± 2.5	97.8 ± 4.4	99.9 ± 6.7	100.5 ± 4.5	98.5 ± 2.7	108.2 ± 5.2*
ЭХА-вода 8 В, 12.6 Гц ECA water 8 V, 12.6 Hz	98.3 ± 4.0	95.2 ± 6.2*	97.5 ± 3.4	97.4 ± 5.1	99.2 ± 3.7	98.3 ± 4.2	102.6 ± 6.4	100.4 ± 4.1
ЭХА-вода 0 В ECA water 0 V	103.9 ± 3.7	105.2 ± 3.2*	103.1 ± 7.6*	103.2 ± 2.3	98.1 ± 4.3	101.4 ± 1.7*	94.4 ± 7.5	96.8 ± 4.5
Фракция Fraction								
ЭХА-вода 0.8 В ECA water 0.8 V	Натив Native	Актив Active	Полунатив Semi-Native	Полунатив Semi-Native	Актив Active	Полунатив Semi-Native	Полунатив Semi-Native	Натив Native
ЭХА-вода 0.8 В, 12.6 Гц ECA water 0.8 V, 12.6 Hz	Актив Active	Актив Active	Актив Active	Полунатив Semi-Native	Актив Active	Актив Active	Полунатив Semi-Native	Актив Active
ЭХА-вода 8 В ECA water 8 V	Полунатив Semi-Native	Полунатив Semi-Native	Полунатив Semi-Native	Полунатив Semi-Native	Полунатив Semi-Native	Полунатив Semi-Native	Полунатив Semi-Native	Актив Active
ЭХА-вода 8 В, 12.6 Гц ECA water 8 V, 12.6 Hz	Полунатив Semi-Native	Актив Active	Полунатив Semi-Native	Полунатив Semi-Native	Полунатив Semi-Native	Полунатив Semi-Native	Полунатив Semi-Native	Полунатив Semi-Native
ЭХА-вода 0 В ECA water 0 V	Полунатив Semi-Native	Актив Active	Актив Active	Полунатив Semi-Native	Полунатив Semi-Native	Актив Active	Полунатив Semi-Native	Полунатив Semi-Native

Примечание:

* соответствуют критериям приемлемости (уровень статистической значимости $p < 0.05$) по сравнению с интактной водой (см. «МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ»);
не соответствуют критериям приемлемости ($p < 0.05$; отличие средних значений по сравнению с интактной водой менее $\pm 5\%$ по данным кондуктометрии и ТГц-спектроскопии и менее $\pm 10\%$ по данным радиометрии);
значения без пометок: $p > 0.05$ по сравнению с интактной водой.
Данные нормированы на соответствующее значение, полученное для интактной воды по формуле: $\frac{\text{Значение, измеренное для образца}}{\text{Значение, измеренное для интактной воды}} \times 100\%$ и представлены как Mean $\pm$ Standard Deviation (SD).
1 Для получения параметра «Диэлектрическая проницаемость $\epsilon_{\text{д}}$ » к 1 части каждого образца добавили 99 частей воды.

Note:

* meet the acceptance criteria (statistical significance $p < 0.05$) compared to intact water (see MATERIALS AND METHODS);
do not meet the acceptance criteria ($p < 0.05$; mean values differ less than $\pm 5\%$ according to conductometry and THz spectroscopy and less than $\pm 10\%$ according to radiometry compared to intact water);
unlabeled values: $p > 0.05$ compared to intact water.
Data are normalized to the corresponding values obtained for intact water according to the formula: $\frac{\text{Value measured for the sample}}{\text{Value measured for intact water}} \times 100\%$ and presented as Mean $\pm$ Standard Deviation (SD).
1 In order to obtain the parameter Dielectric constant ϵ_{d} , 99 parts of water were added to 1 part of each sample.

На основе отличий вибрационных итераций от интактной воды по физико-химическим свойствам и модифицирующего действия на интактную воду все вибрационные итерации были отнесены к той или иной фракции в соответствии с [1] и табл. 1. При этом в зависимости от типа ЭХА-воды, которая выступала в качестве субстанции для приготовления вибрационных итераций, число итераций, относящихся к каждой из фракций, различно (табл. 3).

Так, среди всех исследуемых рядов вибрационных итераций отсутствует фракция Полуактив, а фракция Натив выявлена только у вибрационных итераций, для которых в качестве исходной субстанции использовали субстанцию «ЭХА-вода 0.8 В». Кроме того, у вибрационных итераций «ЭХА-вода 0.8 В» выявлено наименьшее количество отличий относительно контроля по исследуемым физико-химическим параметрам и наибольшее разнообразие фракций. В ряду вибрационных итераций «ЭХА-вода 0.8 В, 12.6 Гц» преобладает фракция Актив. С увеличением интенсивности электрического сигнала до 8 В (как для постоянного, так и для переменного электрического сигнала) выявлено увеличение количества фракций Полунатив. При этом для рядов вибрационных итераций «ЭХА-вода 0.8 В, 12.6 Гц» и «ЭХА-вода 8 В, 12.6 Гц» отмечено увеличение различий по плотности потока мощности излучения в радиодиапазоне.

Таким образом, в зависимости от параметров электрического воздействия, применяемого для получения ЭХА-воды, используемой в качестве исходной субстанции при приготовлении вибрационных итераций, их свойства различаются. Данный факт указывает на принципиальную схожесть вибрационных итераций, получаемых из воды, обработанной внешним физическим фактором, с вибрационными итерациями из субстанций природного происхождения, свойства которых также специфически зависят от конкретной субстанции [1].

4.2. Влияние вибрационных итераций ЭХА-воды на интактную воду

Для исследования влияния вибрационных итераций ЭХА-воды на интактную воду были выбраны следующие вибрационные итерации:

- среди ряда вибрационных итераций «ЭХА-вода 0 В»: И5 (Актив), И3 (Полунатив);
- среди ряда вибрационных итераций «ЭХА-вода 0.8 В»: И4 (Актив), И0 (Натив);
- среди ряда вибрационных итераций «ЭХА-вода 0.8 В, 12.6 Гц»: И1 (Актив), И6 (Полунатив);
- среди ряда вибрационных итераций «ЭХА-вода 8 В»: И7 (Актив), И4 (Полунатив);
- среди ряда вибрационных итераций «ЭХА-вода 8 В, 12.6 Гц»: И1 (Актив), И7 (Полунатив).

Указанные образцы добавляли в интактную воду в объемном соотношении 1 : 9. Полученные смеси анализировали методами кондуктометрии, радиометрии, ТГц-спектроскопии, динамического рассеяния света, осциллографии. Результаты измерений сравнивали с контролем, в который вместо вибрационных итераций вносили соответствующее количество интактной воды.

Было показано, что разные вибрационные итерации по-разному влияют на интактную воду (табл. 4). Выраженность и направленность изменений зависит от характеристик электрического сигнала, использованного для приготовления исходной субстанции вибрационных итераций.

Так, каждая исследованная вибрационная итерация вызывала изменения мощности излучения полученных смесей: обе исследованные фракции итераций, полученных из субстанции «ЭХА-вода 0.8 В» снижали мощность излучения, а вибрационные итерации, полученные от других субстанций, увеличивали этот параметр.

Таблица 3. Распределение по фракциям в рядах вибрационных итераций, приготовленных из ЭХА-воды каждого типа

Table 3. Distribution by fractions in the rows of vibrational iterations prepared from each type of ECA water

Параметры электрического сигнала Electric signal parameters	Фракция, шт / Fraction, number			
	Натив Native	Полунатив Semi-Native	Актив Active	Полуактив Semi-Active
0 В / 0 В	–	6	2	–
0.8 В / 0.8 В	2	4	2	–
0.8 В, 12.6 Гц / 0.8 В, 12.6 Hz	–	2	6	–
8 В / 8 В	–	7	1	–
8 В, 12.6 Гц / 8 В, 12.6 Hz	–	7	1	–

Таблица 4. Изменения физико-химических свойств интактной воды при добавлении вибрационные итерации ЭХА-воды в соотношении 1 : 9
Table 4. Changes in the physicochemical properties of intact water after addition of vibrational iterations of ECA water in 1 : 9 ratio

Показатель Parameter	Параметры электрического сигнала, используемого для приготовления субстанции Parameters of the electric signal for processing the initial substance for vibration iterations					
	0 В 0 V		0.8 В 0.8 V		0.8 В, 12.6 Гц 0.8 V, 12.6 Hz	
	Полунатив + ЭХА-вода Semi-Native + ECA water	Актив + ЭХА-вода Active + ECA water	Натив + ЭХА-вода Native + ECA water	Актив + ЭХА-вода Active + ECA water	Полунатив + ЭХА-вода Semi-Native + ECA water	Актив + ЭХА-вода Active + ECA water
Удельная электропроводность, % Specific electrical conductivity, %	105.2 ± 3.6	94.9 ± 0.1	97.6 ± 2.9	91.6 ± 0.5*	103.5 ± 0.8	96.7 ± 0.5
Мощность потока излучения в ГГц-диапазоне, % Power flux density across GHz range, %	115.4 ± 7.7*	143.3 ± 10.9*	86.8 ± 3.1*	77.7 ± 1.4*	187.8 ± 21.4*	142.7 ± 6.1*
Диэлектрическая проницаемость ϵ_{e1} , % Dielectric constant ϵ_{e1} , %	111.3 ± 3.9*	109.3 ± 4.2*	102.3 ± 10.8	97.2 ± 20.7	93.0 ± 8.0	96.1 ± 12.7
Гидродинамический диаметр оптических гетерогенностей, % Hydrodynamic diameter of optical heterogeneities, %	87.8 ± 7.4*	161.3 ± 20.7	42.9 ± 2.8*	41.9 ± 7.1*	38.2 ± 5.7*	91.2 ± 5.9*
Интенсивность рассеяния, % Scattering intensity, %	107.1 ± 14.8*	125.8 ± 17.6	61.2 ± 5.3*	42.6 ± 1.8*	46.6 ± 1.7*	42.8 ± 7.0*
Коэффициент ослабления сигнала в тестируемом образце, отн. ед. Signal intensity attenuation coefficient (sample), rel. units	Не применимо Not applicable		0.269 ± 0.044	0.234 ± 0.038	0.493 ± 0.005	0.494 ± 0.005*
Коэффициент ослабления сигнала в контроле [§] , отн. ед. Signal intensity attenuation coefficient (control) [§] , rel. units	Не применимо Not applicable		0.253 ± 0.008		0.483 ± 0.001	

Таблица 4. Продолжение

Table 4. Continued

Показатель Parameter	Параметры электрического сигнала, используемого для приготовления субстанции Parameters of the electric signal for processing the initial substance for vibration iterations			
	8 В 8 V		8 В, 12.6 Гц 8 V, 12.6 Hz	
	Полунатив + ЭХА-вода Semi-Native + ECA water	Актив + ЭХА-вода Active + ECA water	Полунатив + ЭХА-вода Semi-Native + ECA water	Актив + ЭХА-вода Active + ECA water
Удельная электропроводность, % Specific electrical conductivity, %	88.5 ± 4.8*	90.2 ± 5.3*	100.1 ± 3.2	101.3 ± 1.6
Мощность потока излучения в ГГц-диапазоне, % Power flux density across GHz range, %	113.7 ± 6.0*	139.7 ± 13.9*	148.4 ± 6.4*	187.1 ± 4.1*
Диэлектрическая проницаемость ϵ_1 , % Dielectric constant ϵ_1 , %	97.4 ± 8.1	97.3 ± 9.8	103.0 ± 13.2	104.8 ± 6.3
Гидродинамический диаметр оптических гетерогенностей, % Hydrodynamic diameter of optical heterogeneities, %	117.9 ± 28.5*	134.6 ± 17.3	147.3 ± 12.0*	28.1 ± 8.9*
Интенсивность рассеяния, % Scattering intensity, %	50.7 ± 4.1*	40.1 ± 3.2*	97.0 ± 16.4	85.7 ± 5.2
Коэффициент ослабления сигнала в тестируемом образце, отн. ед. Signal intensity attenuation coefficient (sample), rel. units	0.482 ± 0.002	0.478 ± 0.012	0.502 ± 0.001*	0.502 ± 0.001*
Коэффициент ослабления сигнала в контроле [§] , отн. ед. Signal intensity attenuation coefficient (control) [§] , rel. units	0.485 ± 0.014		0.511 ± 0.002	

Примечание:

* отмечены статистически значимые отличия от интактной воды, $p < 0.05$.

[§] измерения контроля («интактная вода + интактная вода») проводились в день исследования соответствующей итерации («вибрационные итерации ЭХА-воды + интактная вода»). Данные нормированы на соответствующие значения, полученные для интактной воды по формуле: $\frac{\text{Значение, измеренное для образца}}{\text{Значение, измеренное для интактной воды}} \times 100\%$. Данная нормировка применялась ко всем параметрам

за исключением коэффициента ослабления сигнала. Значения представлены как Mean ± SD.

Note:

* statistically significant differences from intact water, $p < 0.05$;

[§] control measurements (intact water + intact water) were carried out on the day of the study of the corresponding iteration (vibrational iterations of ECA water + intact water). Data are normalized to the corresponding values obtained for intact water according to the formula: $\frac{\text{Value measured for the sample}}{\text{Value measured for intact water}} \times 100\%$. This normalization was applied to all parameters except the signal intensity attenuation

coefficient. Data are presented as Mean ± SD.

Также из табл. 4 видно, что смеси интактной воды с обеими фракциями ряда вибрационных итераций «ЭХА-вода 0.8 В», вибрационных итераций «ЭХА-вода 0.8 В, 12.6 Гц» и вибрационных итераций «ЭХА-вода 8 В» имеют более низкую интенсивность рассеяния, чем аналогичная контрольная смесь, тогда

как смесь интактной воды с фракцией Полунатив вибрационных итераций «ЭХА-вода 0 В» имеет большую интенсивность рассеяния. Внесение остальных вибрационных итераций не повлияло на интенсивность рассеяния полученных смесей. Похожая (но не вполне соответствующая) ситуация наблюдается

с размером оптических гетерогенностей: смеси интактной воды с обеими фракциями вибрационных итераций «ЭХА-вода 0.8 В» и «ЭХА-вода 0.8 В, 12.6 Гц», а также с фракциями Актив вибрационных итераций «ЭХА-вода 8 В, 12.6 Гц» и Полунатив вибрационных итераций «ЭХА-вода 0 В» содержат оптические гетерогенности меньшего размера, чем контроль, тогда как смеси интактной воды с фракцией Полунатив вибрационных итераций «ЭХА-вода 8 В» и «ЭХА-вода 8 В, 12.6 Гц» содержат оптические гетерогенности большего размера, чем контроль. Добавление остальных итераций не оказывает влияние на полученные смеси. Электропроводность смесей уменьшается при добавлении обеих фракций из ряда вибрационных итераций «ЭХА-вода 0.8 В» и «ЭХА-вода 8 В» и не изменяется при добавлении остальных исследованных итераций.

Коэффициент ослабления сигнала (по данным осциллографии) снижается при действии обеих фракций из ряда вибрационных итераций «ЭХА-вода 8 В, 12.6 Гц» на воду и увеличивается при действии фракции Актив вибрационных итераций «ЭХА-вода 8 В, 12.6 Гц» (табл. 4). Заметно, что разные фракции вибрационных итераций, приготовленных с использованием одного и того же электрического сигнала, в подавляющем случае однонаправленно изменяют физико-химические свойства получаемой смеси (по сравнению с интактной водой).

Важно отметить, что как фракция Актив, так и Натив/Полунатив ЭХА-воды, полученные приложением любого электрического воздействия, в данной постановке эксперимента (смесь с интактной водой 1 : 9) не оказывают действие на значение константы диэлектрической проницаемости ϵ_1 получаемой смеси по сравнению с контролем, измеряемой методом ТГц-спектроскопии (табл. 4). Тем не менее, значение ϵ_1 смеси интактной воды как с фракциями Актив, так и Полунатив вибрационных итераций «ЭХА-вода 0 В» увеличивается. Сравнивая результаты, полученные ТГц-спектроскопией, представленные в табл. 2 и табл. 4, становится ясно, что степень влияния вибрационных итераций на интактную воду зависит от объемного соотношения компонентов смесей. Такое заключение перекликается с выводом, сделанным в работе [19], о том, что реакция полимера Нафлон зависит от способа получения раствора соли определенной конечной концентрации, в том числе от количества используемых циклов механического воздействия на воду. Этот факт указывает на закономерность обнаруженной нами зависимости результата измерений от способа получения смесей.

Установленные изменения физико-химических параметров в смесях вибрационных итераций ЭХА-воды относительно интактной воды демонстрируют, что

интактная вода (нейтральный носитель) после процедуры кроссинга приобретает физико-химические свойства, отличные от интактной воды, то есть кроссинг приводит к образованию новой субстанции. Однако важно понять, оказывают ли образцы фракций Актив или Натив/Полунатив на интактную воду действие, аналогичное действию исходной субстанции (т.е. соответствующей ЭХА-воды). Для выяснения этого были проведены эксперименты, описанные в следующем разделе.

4.3. Влияние ЭХА-воды на физико-химические свойства интактной воды

Для проверки влияния добавок ЭХА-воды на физико-химические свойства интактной воды, 1 объемную часть ЭХА-воды добавляли к 9 объемным частям интактной воды, после чего полученную смесь анализировали кондуктометрией, радиометрией, ТГц-спектроскопией, динамическим рассеянием света и осциллографией. Результаты измерений сравнивали с контролем (в контроле вместо ЭХА-воды добавляли соответствующее количество интактной воды). Полученные результаты представлены в табл. 5.

Все смеси интактной воды с ЭХА-водой демонстрируют отличия от контроля по различным физико-химическим характеристикам. Величина и направление данных различий зависят от приложенного при приготовлении ЭХА-воды напряжения. «ЭХА-вода 0.8 В» (по сравнению с контролем — интактной водой) вызывает увеличение электропроводности смеси на 22% и снижение значения коэффициента ослабления сигнала (по результатам осциллографии), в отличие от субстанции «ЭХА-вода 8 В», которая не оказывает эффекта по этому показателю.

Наблюдаются увеличение мощности излучения в радиодиапазоне (на 22% для смеси «ЭХА-вода 0.8 В + интактная вода» и 63% для смеси «ЭХА-вода 8 В + интактная вода») и увеличение диаметра оптических гетерогенностей (51% для смеси «ЭХА-вода 0.8 В + интактная вода», 191% для смеси «ЭХА-вода 8 В + интактная вода»), при этом существует более сильный и противоположно направленный эффект в интенсивности рассеяния получаемой смеси («ЭХА-вода 0.8 В» увеличивает этот параметр в смеси на 177%, а «ЭХА-вода 8 В» снижает на 16%).

Также, в зависимости от того, используется ли постоянное или переменное электрическое воздействие для получения ЭХА-воды, ее эффект на интактную воду (по сравнению с действием контроля — интактной водой) различается. Так, если внесение добавок субстанции «ЭХА-вода 0.8 В» приводит к увеличению удельной электропроводности, мощности

излучения, интенсивности рассеяния и диаметра оптических гетерогенностей и сопровождается снижением значения коэффициента ослабления сигнала (по результатам осциллографии), то добавка субстанции «ЭХА-вода 0.8 В, 12.6 Гц» приводит лишь к снижению удельной электропроводности, сопровождаемому увеличением значения коэффициента ослабления

сигнала (по результатам осциллографии). Добавка субстанции «ЭХА-вода 8 В» приводит к увеличению интенсивности рассеяния и снижению диаметра оптических гетерогенностей в интактной воде и сопровождается увеличением мощности излучения, а добавка субстанции «ЭХА-вода 8 В, 12.6 Гц» приводит, наоборот, к снижению интенсивности рассеяния

Таблица 5. Влияние добавок ЭХА-воды на физико-химические свойства интактной воды (при смешивании в соотношении 1 : 9)

Table 5. Effect of ECA water on the physicochemical properties of intact water (mixture in 1 : 9 ratio)

Показатель Parameter	Параметры электрического сигнала, используемого для приготовления ЭХА-воды (в смеси «ЭХА-вода + интактная вода») Parameters of the electric signal used to prepare ECA water (in ECA water + intact water mixture)				
	0 В 0 V	0.8 В 0.8 V	0.8 В, 12.6 Гц 0.8 V, 12.6 Hz	8 В 8 V	8 В, 12.6 Гц 8 V, 12.6 Hz
Удельная электропроводность, % Specific electrical conductivity, %	106.2 ± 0.8*	122.4 ± 0.3*	93.1 ± 3.9*	101.4 ± 3.8#	99.5 ± 2.3
Мощность потока излучения в ГГц диапазоне, % Power flux density across GHz range, %	121.2 ± 9.6*	122.3 ± 7.9*	121.5 ± 18.7	163.3 ± 8.5*#	142.7 ± 13.8*
Диэлектрическая проницаемость ϵ_1 , % Dielectric constant ϵ_1 , %	97.3 ± 4.5	106.0 ± 11.9	104.9 ± 12.3	106.1 ± 4.4#	104.1 ± 13.5
Гидродинамический диаметр оптических гетерогенностей, % Hydrodynamic diameter of optical heterogeneities, %	81.7 ± 21.9	150.8 ± 19.4*	100.2 ± 8.2	291.2 ± 18.8*#	37.6 ± 10.5*
Интенсивность рассеяния, % Scattering intensity), %	186.5 ± 18.7*	277.4 ± 26.5*	122.7 ± 23.4	84.2 ± 3.5*	300.7 ± 42.6*
Коэффициент ослабления сигнала (образец), отн. ед. Signal intensity attenuation coefficient (sample), rel. units	Не применимо Not applicable	0.216 ± 0.016*	0.506 ± 0.001*	0.496 ± 0.012	0.507 ± 0.001*
Коэффициент ослабления сигнала (контроль), отн. ед. Signal intensity attenuation coefficient (control), rel. units	Не применимо Not applicable	0.253 ± 0.008	0.483 ± 0.001	0.485 ± 0.014	0.511 ± 0.002

Примечание:

* статистически значимые отличия от контроля, $p < 0.05$;

статистически значимые отличия от смеси «ЭХА-вода 0 В + интактная вода», $p < 0.05$. Данные нормированы на соответствующие значения, полученные для интактной воды по формуле: $\frac{\text{Значение, измеренное для образца}}{\text{Значение, измеренное для интактной воды}} \times 100\%$. Данная нормировка применялась ко всем параметрам за исключением коэффициента ослабления сигнала. Значения представлены как Mean ± SD.

Note:

* statistically significant differences from the control, $p < 0.05$;

statistically significant differences from the ECA water 0 V and intact water mixture, $p < 0.05$. Data are normalized to the corresponding values obtained for intact water according to the formula: $\frac{\text{Value measured for the sample}}{\text{Value measured for intact water}} \times 100\%$. This normalization was applied to all

parameters except the signal intensity attenuation coefficient. Data are presented as Mean ± SD.

и увеличению диаметра оптических гетерогенностей, которое также сопровождается увеличением мощности излучения. Однако, если добавка субстанции «ЭХА-вода 8 В» не вызывает изменений коэффициента ослабления сигнала (по результатам осциллографии) в воде, то добавка субстанции «ЭХА-вода 8 В, 12.6 Гц», вызывает его снижение.

Таким образом, аналогично влиянию вибрационных итераций ЭХА-воды на воду, действие самой ЭХА-воды на интактную воду зависит от параметров электрического сигнала, которое было использовано для приготовления ЭХА-воды.

4.4. Сравнение добавок ЭХА-воды на физико-химические свойства интактной воды

Поскольку важно понять, оказывают ли образцы фракций Актив или Натив/Полунатив влияние на свойства интактной воды такое же, как и сама субстанция (соответствующая ЭХА-вода), было проведено сравнение их действия на воду (табл. 6). Однако для изучения вклада только прикладываемого электрического сигнала, а не факта наличия контакта воды с измерительной ячейкой (и соответственно, погружными электродами) в отсутствии сигнала, сравнение проводили только по тем показателям, которые не отличались в смеси «ЭХА-вода 0 В + интактная вода» от контроля (интактной воды). Такими характеристиками были диэлектрическая проницаемость ϵ_1 и гидродинамический диаметр оптических гетерогенностей (табл. 6).

Обнаружено, что как в смеси воды с фракцией Актив, так и в смеси воды с фракцией Полунатив диэлектрическая проницаемость имеет более высокие значения по сравнению с контролем, причем в смеси воды с фракцией Полунатив обнаружены более мелкие оптические гетерогенности по сравнению с контролем. Тем не менее, воздействие электрическим сигналом на воду (т.е. получение ЭХА-воды) не влияет на ее способность и способность ее вибрационных итераций изменять диэлектрическую проницаемость интактной воды. В то же время показана способность как ЭХА-воды, так и ее итераций влиять на размер оптических гетерогенностей воды. Наблюдается закономерность, что при проведении ЭХА постоянным напряжением, размер оптических гетерогенностей в смеси с интактной водой повышается, а при использовании переменного электрического сигнала (8 В, 12.6 Гц) — снижается.

Вибрационные итерации (как фракция Актив, так и Натив/Полунатив), полученные из субстанций «ЭХА-вода 0.8 В» и «ЭХА-вода 8 В, 12.6 Гц», при смешивании с водой уменьшают размер оптических

гетерогенностей, регистрируемых в получаемой смеси. Такой же эффект оказывают фракции Полунатив вибрационной итерации «ЭХА-вода 8 В» и фракции Актив вибрационной итерации «ЭХА-вода 8 В, 12.6 Гц». Однако добавление в воду фракции Актив вибрационной итерации «ЭХА-вода 8 В» не оказывает воздействие на полученную смесь, а добавление в воду фракции Полунатив вибрационной итерации «ЭХА-вода 8 В, 12.6 Гц» приводит к укрупнению оптических гетерогенностей в смеси.

Таким образом, действие, оказываемое вибрационными итерациями ЭХА-воды на размер оптических гетерогенностей воды, в подавляющем большинстве исследованных вариантов отличается от действия, оказываемого субстанцией, используемой для приготовления вибрационной итерации. Однако результат воздействия вибрационных итераций ЭХА-воды на размер оптических гетерогенностей воды слабо зависит от параметров электрического сигнала (который использовали при приготовлении субстанции), а также от фракции вибрационной итерации. Вибрационные итерации преимущественно вызывают снижение размера оптических гетерогенностей.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследование вибрационных итераций ЭХА-воды показало, что они подчиняются общим закономерностям поствибрационной активности, и их можно классифицировать на фракции, отличающиеся друг от друга по физико-химическим свойствам. Полученный результат свидетельствует об универсальности механизмов вибрационного воздействия, то есть возможности их реализации вне зависимости от природы исходной субстанции.
2. Использование электрического сигнала с постоянным напряжением 0.8 В для приготовления исходной субстанции позволяет получить большее разнообразие фракций вибрационных итераций. Использование электрического сигнала с постоянным напряжением 8 В или переменным напряжением 8 В, 12.6 Гц позволяет получить большее количество вибрационных итераций, относящихся к фракции Полунатив. Данный результат подчеркивает, что механизмы формирования поствибрационной активности чувствительны к выраженности и характеру внешних воздействий, что может говорить об их пластичности.
3. Внесение добавок ЭХА-воды или ее вибрационных итераций в объемном соотношении 1 : 9 к интактной воде приводит к изменению физико-химических параметров интактной воды. Выраженность отличий зависит от параметров

Таблица 6. Направление эффекта добавления ЭХА-воды (субстанции) и вибрационных итераций ЭХА-воды в интактную воду в объемном соотношении 1 : 9**Table 6.** Direction of the effect of adding ECA water and vibrational iterations prepared from it to intact water in a volume ratio of 1 : 9

Показатель Parameter	Параметры электрического сигнала, используемого для приготовления субстанции Parameters of the electric signal for processing the initial substance for vibration iterations														
	0 В 0 V			0.8 В 0.8 V			0.8 В, 12.6 Гц 0.8 V, 12.6 Hz			8 В 8 V			8 В, 12.6 Гц 8 V, 12.6 Hz		
	ЭХА-вода ECA water	Полунатив Semi-Native	Актив Active	ЭХА-вода ECA water	Натив Native	Актив Active	ЭХА-вода ECA water	Полунатив Semi-Native	Актив Active	ЭХА-вода ECA water	Полунатив Semi-Native	Актив Active	ЭХА-вода ECA water	Полунатив Semi-Native	Актив Active
Диэлектрическая проницаемость $d\epsilon_1$, % Dielectric constant $d\epsilon_1$, %	—	↑	↑	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Гидродинамический диаметр оптических гетерогенностей, % Hydrodynamic diameter of optical heterogeneities, %	—	↓	—	↑	↓	↓	—	↓	↓	↑	↓	—	↓	↑	↓

Примечание: «↑» увеличение, «↓» снижение и «—» отсутствие изменения регистрируемых характеристик по сравнению с контролем ($p < 0.05$).

Note: “↑” indicates an increase, “↓” indicates a decrease, and “—” indicates no change in the recorded characteristics compared to the control ($p < 0.05$).

электрического сигнала, используемого для получения ЭХА-воды. Степень влияния вибрационных итераций на интактную воду зависит от объемного соотношения компонентов смесей.

- Воздействие, оказываемое вибрационными итерациями ЭХА-воды на размер оптических гетерогенностей воды, в подавляющем большинстве исследованных вариантов воздействия электрическим сигналом отличается от воздействия, оказываемого субстанцией, используемой для приготовления вибрационной итерации. При этом в большинстве случаев (независимо от электрического сигнала, используемого для получения образца) вибрационные итерации вызывают уменьшение размера оптических гетерогенностей.

Благодарности

Работа финансировалась ООО «НПФ «МАТЕРИА МЕДИКА ХОЛДИНГ», Москва, Россия. Авторы благодарят Зайцеву Е.Н., Кухнинову А.А., Молодцову И.В., Пешкетову К.С., Химич Е.О. за помощь в проведении экспериментов. Авторы благодарят Ковальчука А.Л. за помощь в подготовке статьи, полезные замечания и уточнения.

Acknowledgments

The work was financially supported by NPF “*Materia Medica Holding*,” Moscow, Russia. The authors thank E.N. Zaytseva, A.A. Kuhnina, I.V. Molodtsova, K.S. Peshketova, E.O. Khimich for their assistance in conducting the experiments. The authors thank A.L. Kovalchuk for assistance in preparing the manuscript, valuable comments, and suggestions.

Вклад авторов

О.В. Слатинская — анализ результатов и подготовка текста статьи.

Г.О. Степанов — планирование экспериментов, анализ результатов и подготовка текста статьи.

О.В. Фартушная — планирование экспериментов и подготовка текста статьи.

Е.В. Зубков — планирование экспериментов и подготовка текста статьи.

А.Д. Затыкина — проведение экспериментов (ТГц-спектроскопия).

О.М. Гизитдинова — проведение экспериментов (ТГц-спектроскопия).

Н.С. Карпов — проведение экспериментов (приготовление образцов, кондуктометрия, осциллография).

А.В. Смирнов — проведение экспериментов (радиометрия, динамическое рассеяние света).

В.С. Борискин — проведение экспериментов (радиометрия).

Н.Н. Родионова — анализ результатов и подготовка текста статьи.

А.О. Петрова — планирование экспериментов и анализ результатов.

Authors' contributions

O.V. Slatinskaia — analyzed the data and wrote the original draft of the manuscript.

G.O. Stepanov — planned the experiments, analyzed the data, and contributed to the final version of the manuscript.

O.V. Fartushnaya — planned the experiments and contributed to the final version of the manuscript.

E.V. Zubkov — planned the experiments and contributed to the final version of the manuscript.

A.D. Zatykina — carried out the experiments (THz spectroscopy).

O.M. Gizitdinova — carried out the experiments (THz spectroscopy).

N.S. Karpov — carried out the experiments (sample preparation, conductometry, oscillography).

A.V. Smirnov — carried out the experiments (radiometry, dynamic light scattering).

V.S. Boriskin — carried out the experiments (radiometry).

N.N. Rodionova — analyzed the data and contributed to the final version of the manuscript.

A.O. Petrova — planned the experiments and analyzed the data.

Заявление о конфликте интересов

Слатинская О.В., Степанов Г.О., Фартушная О.В., Зубков Е.В., Затыкина А.Д., Гизитдинова О.М., Карпов Н.С., Смирнов А.В., Борискин В.С., Родионова Н.Н. и Петрова А.О. являются сотрудниками ООО «НПФ «Материа Медика Холдинг», Москва, Россия (полная или частичная занятость).

Conflict of interest

O.V. Slatinskaia, G.O. Stepanov, O.V. Fartushnaya, E.V. Zubkov, A.D. Zatykina, O.M. Gizitdinova, N.S. Karpov, A.V. Smirnov, V.S. Boriskin, N.N. Rodionova, and A.O. Petrova are employees of NPF "Materia Medica Holding," Moscow, Russia (full or part-time employment).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Petrova A., Tarasov S., Gorbunov E., Stepanov G., Fartushnaya O., Zubkov E., Molodtsova I., Boriskin V., Zatykina A., Smirnov A., Zakharova S., Yaroshenko S., Ponomareva A., Petrova N., Kardash E., Ganina K., Rodionova N., Kovalchuk A. Epstein O. Phenomenon of Post-Vibration Interactions. *Symmetry*. 2024;16(8):958. <https://doi.org/10.3390/sym16080958>
2. Penkov N.V. Influence of the combined magnetic field and high dilution technology on the intrinsic emission of aqueous solutions. *Water*. 2023;15(3):599. <https://doi.org/10.3390/w15030599>
3. Penkov N. Antibodies processed using high dilution technology distantly change structural properties of IFN γ aqueous solution. *Pharmaceutics*. 2021;13(11):1864. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics13111864>
4. Penkov N., Penkova N. Analysis of emission infrared spectra of protein solutions in low concentrations. *Front. Phys.* 2020;8:624779. <https://doi.org/10.3389/fphy.2020.624779>
5. Novikov V.V. Effect of vibrational iterations of magnetized water on the physico-chemical properties of intact water. *Russ. Phys. J.* 2024;67(10):1718–1727. <https://doi.org/10.1007/s11182-024-03304-z>
6. Petrushanko I.I., Lobyshev V.I. Physicochemical properties of aqueous solutions obtained in a membrane electrolyzer. *Biofizics*. 2004;49(1):17–26.
7. Kerwick M.I., Reddy S.M., Chamberlai A.H.L., Holt D.M. Electrochemical disinfection, an environmentally acceptable method of drinking water disinfection? *Electrochim. Acta*. 2005; 50(25–26):5270–5277. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.074>
8. Hanaoka K., Sun D., Lawrence R., Kamitani Y., Fernandes G. The mechanism of the enhanced antioxidant effects against superoxide anion radicals of reduced water produced by electrolysis. *Biophys. Chem.* 2004;107(1):71–82. <https://doi.org/10.1016/j.bpc.2003.08.007>
9. Novikov V.V., Yablokova E.V., Fesenko E.E. The Role of Water in the Effect of Weak Combined Magnetic Fields on Production of Reactive Oxygen Species (ROS) by Neutrophils. *Appl. Sci.* 2020;10(9):3326. <https://doi.org/10.3390/app10093326>
10. Novikov V.V., Yablokova E.V. Interaction between Highly Diluted Samples, Protein Solutions and Water in a Controlled Magnetic Field. *Appl. Sci.* 2022;12(10):5185. <https://doi.org/10.3390/app12105185>
11. Astashev M.E., Serov D.A., Sarimov R.M., Gudkov S.V. Influence of the Vibration Impact Mode on the Spontaneous Chemiluminescence of Aqueous Protein Solutions. *Phys. Wave Phen.* 2023;31:189–199. <https://doi.org/10.3103/S1541308X23030020>
12. Gudkov S.V., Penkov N.V., Baimler I.V., Lyakhov G.A., Pustovoy V.I., Simakin A.V., Sarimov R.M., Scherbakov I.A. Effect of Mechanical Shaking on the Physicochemical Properties of Aqueous Solutions. *Int. J. Mol. Sci.* 2020;21(21):8033. <https://doi.org/10.3390/ijms21218033>
13. Demangeat J-L. Water proton NMR relaxation revisited: Ultrahighly diluted aqueous solutions beyond Avogadro's limit prepared by iterative centesimal dilution under shaking cannot be considered as pure solvent. *J. Mol. Liquid.* 2022;360:119500. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119500>
14. Sarimov R.M., Simakin A.V., Matveeva T.A., Gudkov S.V., Lyakhov G.A., Pustovoy V.I., Troitskii A.V., Shcherbakov I.A. Influence of Magnetic Fields with Induction of 7 T on Physical and Chemical Properties of Aqueous NaCl Solutions. *Appl. Sci.* 2021;11(23):11466. <https://doi.org/10.3390/app112311466>
15. Lee S.H., Jeon S.I., Kim Y.S., Lee S.K. Changes in the electrical conductivity, infrared absorption, and surface tension of partially-degassed and magnetically-treated water. *J. Mol. Liquid.* 2013;187:230–237. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2013.07.017>
16. Jerman I, Ogrizek L, Krapež V.P, Jan L. Molecular Signal Transfer of Highly Diluted Antibodies to Interferon-Gamma Regarding Kind, Time, and Distance of Exposition. *Int. J. Mol. Sci.* 2024;25(1):656. <https://doi.org/10.3390/ijms25010656>
17. Elia V., Marrari L.A., Napoli E. Aqueous nanostructures in water induced by electromagnetic fields emitted by EDS: A conductometric study of fullerene and carbon nanotube EDS. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2012;107(2):843–851. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1484-y>

18. Rashid M.M., Al Mesfer M.K., Naseem H., Danish M. Hydrogen production by water electrolysis: a review of alkaline water electrolysis, PEM water electrolysis and high temperature water electrolysis. *Int. J. Eng. Adv. Technol.* 2015;4(3):2249–8958.
19. Ninham B.W., Bolotskova P.N., Gudkov S.V., Baranova E.N., Kozlov V.A., Shkirin A.V., Vu M.T., Bunkin N.F. Nafion swelling in salt solutions in a finite sized cell: Curious phenomena dependent on sample preparation protocol. *Polymers.* 2022;14(8):1511. <https://doi.org/10.3390/polym14081511>

Об авторах

Слатинская Ольга Вадимовна, к.б.н., научный сотрудник, ООО «НПФ «Материя Медика Холдинг» (129272, Россия, Москва, ул. Трифоновская, д. 47, стр. 1). E-mail: slatinskayaov@materiamedica.ru. Scopus Author ID 57197721882, ResearcherID AСК-0180-2022, SPIN-код РИНЦ 8576-8913, <https://orcid.org/0000-0002-9908-2637>

Степанов Герман Олегович, к.б.н., ведущий научный сотрудник, ООО «НПФ «Материя Медика Холдинг» (129272, Россия, Москва, ул. Трифоновская, д. 47, стр. 1). E-mail: stepanovgo@materiamedica.ru. Scopus Author ID 15046034100, <https://orcid.org/0000-0002-8576-9745>

Фартушная Ольга Васильевна, ведущий научный сотрудник, ООО «НПФ «Материя Медика Холдинг» (129272, Россия, Москва, ул. Трифоновская, д. 47, стр. 1). E-mail: fartushnayaov@materiamedica.ru. <https://orcid.org/0009-0008-8704-4845>

Зубков Евгений Владимирович, ведущий научный сотрудник, ООО «НПФ «Материя Медика Холдинг» (129272, Россия, Москва, ул. Трифоновская, д. 47, стр. 1). E-mail: zubkovev@materiamedica.ru. Scopus Author ID 59304858200, <https://orcid.org/0009-0001-8198-5942>

Затыкина Анастасия Дмитриевна, младший научный сотрудник, ООО «НПФ «Материя Медика Холдинг» (129272, Россия, Москва, ул. Трифоновская, д. 47, стр. 1). E-mail: ZatykinaAD@materiamedica.ru. <https://orcid.org/0009-0001-8731-4293>

Гизитдинова Олеся Маратовна, старший научный сотрудник, ООО «НПФ «Материя Медика Холдинг» (129272, Россия, Москва, ул. Трифоновская, д. 47, стр. 1). E-mail: GizitdinovaOM@materiamedica.ru. <https://orcid.org/0009-0002-2357-7542>

Карпов Никита Станиславович, лаборант, ООО «НПФ «Материя Медика Холдинг» (129272, Россия, Москва, ул. Трифоновская, д. 47, стр. 1). E-mail: karpovns@materiamedica.ru. <https://orcid.org/0009-0004-5457-8614>

Смирнов Алексей Владимирович, младший научный сотрудник, ООО «НПФ «Материя Медика Холдинг» (129272, Россия, Москва, ул. Трифоновская, д. 47, стр. 1). E-mail: SmirnovAIVl@materiamedica.ru. <https://orcid.org/0009-0002-7872-2866>

Борискин Владимир Сергеевич, младший научный сотрудник, ООО «НПФ «Материя Медика Холдинг» (129272, Россия, Москва, ул. Трифоновская, д. 47, стр. 1). E-mail: boriskinvs@materiamedica.ru. Scopus Author ID 57851926600, <https://orcid.org/0000-0001-6474-7005>

Родионова Наталья Николаевна, к.б.н., руководитель физико-химических исследований, ООО «НПФ «Материя Медика Холдинг» (129272, Россия, Москва, ул. Трифоновская, д. 47, стр. 1). E-mail: rodionovann@materiamedica.ru. Scopus Author ID 57225350982, <https://orcid.org/0009-0001-7138-9063>

Петрова Анастасия Олеговна, к.б.н., заведующий научно-исследовательской лабораторией, ООО «НПФ «Материя Медика Холдинг» (129272, Россия, Москва, ул. Трифоновская, д. 47, стр. 1). E-mail: petrovaao@materiamedica.ru. Scopus Author ID 57208625485, <https://orcid.org/0000-0002-6625-9061>

About the Authors

Olga V. Slatinskaia, Cand. Sci. (Biol.), Researcher, Materia Medica Holding (47-1, Trifonovskaya ul., Moscow, 129272, Russia). E-mail: slatinskayaov@materiamedica.ru. Scopus Author ID 57197721882, ResearcherID AСК-0180-2022, RSCI SPIN-code 8576-8913, <https://orcid.org/0000-0002-9908-2637>

German O. Stepanov, Cand. Sci. (Biol.), Leading Researcher, Materia Medica Holding (47-1, Trifonovskaya ul., Moscow, 129272, Russia). E-mail: stepanovgo@materiamedica.ru. Scopus Author ID 15046034100, <https://orcid.org/0000-0002-8576-9745>

Olga V. Fartushnaya, Senior Researcher, Materia Medica Holding (47-1, Trifonovskaya ul., Moscow, 129272, Russia). E-mail: fartushnayaov@materiamedica.ru. <https://orcid.org/0009-0008-8704-4845>

Evgenii V. Zubkov, Senior Researcher, Materia Medica Holding (47-1, Trifonovskaya ul., Moscow, 129272, Russia). E-mail: zubkovev@materiamedica.ru. Scopus Author ID 59304858200, <https://orcid.org/0009-0001-8198-5942>

Anastasia D. Zatykina, Junior Researcher, Materia Medica Holding (47-1, Trifonovskaya ul., Moscow, 129272, Russia). E-mail: ZatykinaAD@materiamedica.ru. <https://orcid.org/0009-0001-8731-4293>

Olesya M. Gizitdinova, Senior Researcher, Materia Medica Holding (47-1, Trifonovskaya ul., Moscow, 129272, Russia). E-mail: GizitdinovaOM@materiamedica.ru. <https://orcid.org/0009-0002-2357-7542>

Nikita S. Karpov, Laboratory Assistant, Materia Medica Holding (47-1, Trifonovskaya ul., Moscow, 129272, Russia). E-mail: karpovns@materiamedica.ru. <https://orcid.org/0009-0004-5457-8614>

Alexey V. Smirnov, Junior Researcher, Materia Medica Holding (47-1, Trifonovskaya ul., Moscow, 129272, Russia). E-mail: SmirnovAIVl@materiamedica.ru. <https://orcid.org/0009-0002-7872-2866>

Vladimir S. Boriskin, Junior Researcher, Materia Medica Holding (47-1, Trifonovskaya ul., Moscow, 129272, Russia). E-mail: boriskinvs@materiamedica.ru. Scopus Author ID 57851926600, <https://orcid.org/0000-0001-6474-7005>

Natalia N. Rodionova, Cand. Sci. (Biol.), Head of Physicochemical Research, Materia Medica Holding (47-1, Trifonovskaya ul., Moscow, 129272, Russia). E-mail: rodionovann@materiamedica.ru. Scopus Author ID 57225350982, <https://orcid.org/0009-0001-7138-9063>

Anastasia O. Petrova, Cand. Sci. (Biol.), Head of the Scientific Research Laboratory, Materia Medica Holding (47-1, Trifonovskaya ul., Moscow, 129272, Russia). E-mail: petrovaao@materiamedica.ru. Scopus Author ID 57208625485, <https://orcid.org/0000-0002-6625-9061>

Исправления
Erratum

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-2-185>
EDN OZFTTW



Исправления к статье «Study into optimizing the temperature regime for the reduction of Fischer–Tropsch synthesis catalysts»

Igor G. Solomonik, Vladimir Z. Mordkovich, Andrei S. Gorshkov

Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol. 2025;20(1):27–36. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-1-27-36>

На странице 28 вместо:

Для цитирования

Соломоник И.Г., Мордкович В.З., Горшков А.С. Исследование возможности оптимизации температурного режима восстановления катализаторов синтеза Фишера–Тропша. *Тонкие химические технологии*. 2025;20(1):27–36. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-1-18-26>

следует читать:

Для цитирования

Соломоник И.Г., Мордкович В.З., Горшков А.С. Исследование возможности оптимизации температурного режима восстановления катализаторов синтеза Фишера–Тропша. *Тонкие химические технологии*. 2025;20(1):27–36. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-1-27-36>

Оригинальная статья может быть найдена: <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-1-27-36>

Отпечатано в МИРЭА – Российском технологическом университете.

119454, РФ, Москва, пр-т Вернадского, д. 78.

Подписано в печать 29.04.2025.

Формат 60×90/8. Печать цифровая. Уч.-изд. листов 12.25.

Тираж 100 экз. Заказ № 2620.

Подписку на печатную версию журнала

Тонкие химические технологии = *Fine Chemical Technologies*

можно оформить через ООО «Агентство «Книга-Сервис»,

www.akc.ru. Подписной индекс: **36924**.

Printed in MIREA – Russian Technological University.

78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russian Federation.

Signed to print on April 29, 2025.

Format 60×90/8. Digital print. C.p.l. 12.25.

100 copies. Order no. 2620.

Subscription to the

Tonkie Khimicheskie Tekhnologii = *Fine Chemical Technologies*

printed version can be made through the *Kniga-Servis* Agency,

www.akc.ru. Subscription index: **36924**.

