



ISSN 2410-6593

ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Fine Chemical Technologies

- | Теоретические основы химической технологии
- | Химия и технология органических веществ
- | Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений
- | 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

6

2018

ТОМ
XIII

finechemtech.mirea.ru

Главный редактор:

Проф. А.К. Фролкова

Заместитель главного редактора:

Проф. В.В. Фомичев

Редакционная коллегия:

Чл.-корр. НАН РК З.С. Абишева (Казахстан)

Проф. С.П. Веревкин (Германия)

Проф. Д.В. Дробот (Россия)

Чл.-корр. К.Ю. Жижин (Россия)

Чл.-корр. РАН В.К. Иванов (Россия)

Проф. И.В. Иванов (Россия)

Проф. К.А. Кардона (Колумбия)

Чл.-корр. РАН О.И. Койфман (Россия)

Проф. В.Ф. Корнюшко (Россия)

Проф. Э.Т. Крутько (Беларусь)

Акад. РАН А.И. Мирошников (Россия)

Проф. Ю.П. Мирошников (Россия)

Акад. РАН А.М. Музафаров (Россия)

Акад. РАН И.А. Новаков (Россия)

Чл.-корр. РАН А.Н. Озерин (Россия)

Проф. Т. Пакканен (Финляндия)

Проф. А. Помбейро (Португалия)

Чл.-корр. РАН Д.В. Пышный (Россия)

Акад. РАН А.С. Сигов (Россия)

Проф. В.А. Тверской (Россия)

Проф. А.М. Тойкка (Россия)

Проф. А. Трохимчук (Польша)

Акад. РАН А.Ю. Цивадзе (Россия)

Акад. РАН В.И. Швец (Россия)

Ответственный секретарь:

Доц. О.В. Есипова

Редакция:

Проф. Т.М. Буслаева

Проф. А.В. Марков

Л.Г. Семерня

Г.Д. Середина

Адрес редакции:

119571, г. Москва,

пр. Вернадского, 86, оф. Л-119

тел.: +7(495) 246-05-55 (#2-88)

e-mail: vestnik@mitht.ru

Учредитель и издатель:

федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего образования

«МИРЭА – Российский технологический университет»

Издается с февраля 2006 года

(прежнее название «Вестник МИТХТ»).

Выходит один раз в два месяца.

Editor-in-Chief:

Prof. A.K. Frolkova

Deputy Editor-in-Chief:

Prof. V.V. Fomichev

Editorial Board:

Corr. Member of NAS RK Z.S. Abisheva (Kazakhstan)

Prof. S.P. Verevkin (Germany)

Prof. D.V. Drobot (Russia)

Corr. Member of RAS K.Yu. Zhizhin (Russia)

Corr. Member of RAS V.K. Ivanov (Russia)

Prof. I.V. Ivanov (Russia)

Prof. C.A. Cardona (Columbia)

Corr. Member of RAS O.I. Koifman (Russia)

Prof. V.F. Korniyushko (Russia)

Prof. E.T. Krut'ko (Belarus)

Acad. of RAS A.I. Miroshnikov (Russia)

Prof. Yu.P. Miroshnikov (Russia)

Acad. of RAS A.M. Muzafarov (Russia)

Acad. of RAS I.A. Novakov (Russia)

Corr. Member of RAS A.N. Ozerin (Russia)

Prof. T. Pakkanen (Finland)

Prof. A. Pombeiro (Portugal)

Corr. Member of RAS D.V. Pyshny (Russia)

Acad. of RAS A.S. Sigov (Russia)

Prof. V.A. Tverskoy (Russia)

Prof. A.M. Toikka (Russia)

Prof. A. Trochimczuk (Poland)

Acad. of RAS A.Yu. Tsivadze (Russia)

Acad. of RAS V.I. Shvets (Russia)

Executive Editor:

O.V. Esipova

Editorial:

Prof. T.M. Buslaeva

Prof. A.V. Markov

L.G. Semernya

G.D. Seredina

Address:

Vernadskogo pr., 86,

Moscow, 119571 Russia

phone: +7(495) 246-05-55 (#2-88)

e-mail: vestnik@mitht.ru

Founder and Publisher:

Federal State Budget
Educational Institution
of Higher Education

«MIREA – Russian Technological University»

Published from February 2006

(former name is «Vestnik MITHT»)

six times per year.

СОДЕРЖАНИЕ

Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе

Люсова Л.Р., Ильин А.А., Шибряева Л.С.
Способы борьбы с биопленками на поверхности
полимерных материалов

Баранов О.В., Комарова Л.Г., Рушевская А.В.,
Гомзяк В.И.
Гидрофобные покрытия на целлюлозных материалах

Сватиков А.Ю., Симонов-Емельянов И.Д.
Термическая стабильность полимерных
кабельных композиций с наполнителем-
антипиреном

Химия и технология неорганических материалов

Каурова И.А., Горшков Д.М., Кузьмичева Г.М.,
Рыбаков В.Б.
Состав и строение соединений семейства
хантита

Клочкова Н.В., Ананьев А.В., Позднякова Н.Ю.,
Савельев А.А.
Использование аэробных синтрофных
ассоциаций микроорганизмов для дезактивации
жидких радиоактивных отходов

Носикова Л.А., Кочетов А.Н., Кудряшова З.А.,
Цивадзе А.Ю.
Конкуренция кислород- и азотсодержащих
донорных лигандов при комплексообразовании
меди с 2-(фенил-4-хлорфенилацетил)индандионом-1,3

CONTENTS

Synthesis and Processing of Polymers and Polymeric Composites

Lyusova L.R., Ilyin A.A., Shibryaeva L.S.
5 Methods of preventing biofilms formation on the
surfaces of polymer materials

Baranov O.V., Komarova L.G., Rushevskaya A.V.,
28 Gomzayk V.I.
Hydrophobic coatings on cellulose materials

Svatikov A.Yu., Simonov-Emelyanov I.D.
35 The thermal stability of polymer cable compounds
with a flame-retarding filler

Chemistry and Technology of Inorganic Materials

Kaurova I.A., Gorshkov D.M., Kuz'micheva G.M.,
42 Rybakov V.B.
Composition and structure of the huntite-family
compounds

Klochkova N.V., Ananyev A.V., Pozdnyakova N.Yu.,
52 Savelyev A.A.
Using aerobic syntrophic associations
of microorganisms for the decontamination
of liquid radioactive waste

Nosikova L.A., Kochetov A.N., Kudryashova Z.A.,
60 Tsivadze A.U.
Competition of oxygen- and nitrogen-donor ligands
in the synthesis of complex compounds of copper
with 2-(phenyl-4-chlorophenylacetyl)indandione-1,3

Чернышова О.В., Усольцева Г.А., Байконуров Е.Г., Дробот Д.В.

Получение дисперсных порошков никеля при электрохимической переработке ренийсодержащего жаропрочного сплава

Теоретические основы химической технологии

Назанский С.Л., Глухова М.С.

Разработка принципиальной технологической схемы получения изоамилацетата

Математические методы и информационные системы в химической технологии

Карташов Э.М.

Интегральное преобразование в частично ограниченной области с радиальным потоком теплоты

Юбилей

100 лет кафедре Химии и технологии биологически активных соединений, медицинской и органической химии имени Н.А. Преображенского

Chernyshova O.V., Usoltseva G.A., Baikonurov E.G., Drobot D.V.

69 Production of dispersed nickel powder in electrochemical processing of a rhenium-containing heat-resistant alloy

Theoretical Bases of Chemical Technology

Nazanskiy S.L., Glukhova M.S.

79 The development of a basic process scheme for the preparation of isoamyl acetate

Mathematics Methods and Information Systems in Chemical Technology

Kartashov E.M.

89 Integral transformation in a partially bounded region with a radial thermal flow

Anniversaries

97 100 Years Anniversary of the N.A. Preobrazhensky Chair of Chemistry and Technology of Biologically Active Compounds, Medical and Organic Chemistry

СПОСОБЫ БОРЬБЫ С БИОПЛЕНКАМИ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Л.Р. Люсова¹, А.А. Ильин^{1,@}, Л.С. Шибряева^{2,3}

¹МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119454, Россия

²Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва 119334, Россия

³Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ, Москва 109428, Россия

@Автор для переписки, e-mail: shpulovar@mail.ru

Одним из вредных факторов взаимодействия микроорганизмов с техносферой является образование биопленок на поверхности различных изделий. Устойчивые колонии бактерий обеспечивают стабильное заражение рабочей среды изделия, а их выделения служат причиной биодеструктивных процессов в материалах. Во многих случаях разовая или даже регулярная антимикробная обработка не приводят к полному подавлению колониеобразования. Поэтому сегодня наиболее востребованы такие методы борьбы с биопленками, которые предполагают создание материалов, устойчивых к колонизации бактериями. Поскольку клетки бактерий непосредственно взаимодействуют с поверхностью материала, именно поверхность и должна обладать антибактериальными свойствами. В обзоре рассмотрены различные способы борьбы с образованием биопленок на примере полимерных материалов. Основное внимание уделено методам создания антибактериальных поверхностей, различным образом препятствующих образованию биопленок. В соответствии с мировой практикой, все антибактериальные поверхности разделены на четыре типа – высвобождающие, контакт-активные, отталкивающие и самоочищающиеся. Отмечены достоинства и недостатки каждого типа антибактериальных поверхностей, имеющиеся ограничения в использовании, перспективы дальнейших разработок. Обсуждается вопрос о том, что самоочищающиеся поверхности, весьма эффективные для защиты от прикрепления бактерий, в целом недооценены и требуют развития в новых областях применения, помимо защиты конструкций от биообрастания в море. Приведены имеющиеся в литературе сведения о сочетаемости отдельных типов поверхностей. Согласно литературным данным, сочетание двух или нескольких типов антибактериальных поверхностей имеет перспективы развития, так как позволяет взаимно нивелировать недостатки каждой из них.

Ключевые слова: бактерии, биопленки, антибактериальные поверхности, высвобождение биоцида, контакт-активные поверхности, отталкивание бактерий, самоочищающиеся поверхности.

METHODS OF PREVENTING BIOFILMS FORMATION ON THE SURFACES OF POLYMER MATERIALS

L.R. Lyusova¹, A.A. Ilyin^{1,@}, L.S. Shibryaeva^{2,3}

¹MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119454, Russia

²N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics the Russian Academy of Sciences, Moscow 119334, Russia

³Federal Scientific Agroengineering Center VIM, Moscow 109428, Russia

@Corresponding author e-mail: shpulovar@mail.ru

One of the harmful factors of the interaction of microorganisms with the technosphere is the formation of biofilms on the surface of various products. Steady colonies of bacteria ensure a stable contamination of the handling medium of the product, and their release is a cause of biodestructive processes in materials. In many cases, single or even regular antimicrobial treatment does not lead to complete suppression of colony formation. Therefore, today the most demanded methods of preventing biofilms formation involve the creation of materials that are resistant to colonization by bacteria. Since bacteria cells directly interact with the surface of the material, it is the surface that should have antibacterial properties. In the review, various methods of preventing the formation of biofilms by the example of polymeric materials are considered. The main attention is paid to the methods of creating antibacterial surfaces, which in various ways prevent the formation of biofilms. In accordance with the world practice, all antibacterial surfaces are divided into four types: releasing, contact-active, repelling and self-polishing. The advantages and disadvantages of each type of antibacterial surfaces, their existing limitations in use and prospects for further development are noted. Information on the compatibility of individual types of surfaces is also noted in the literature.

Keywords: bacteria, biofilms, antibacterial surfaces, biocide releasing, contact-active surfaces, bacterial repelling, self-polishing surfaces.

Введение

Жизнь и деятельность человека неразрывно связаны с бактериями, играющими решающую роль во всех процессах в биосфере Земли [1, 2]. Данное интенсивное взаимодействие имеет в том числе и отрицательную сторону – бактерии причиняют человеку прямой и косвенный вред, такой, как микробиологическая порча конструкций и оборудования, продуктов питания, предметов быта и, в первую очередь, серьезные инфекционные заболевания [3]. Основным подходом к борьбе с микроорганизмами является анти-микробная обработка различных типов, прежде всего стерилизация [4, 5]. В медицинской практике широко используются антибактериальные медикаменты [5, 6].

Примеров вредоносного действия микроорганизмов можно привести множество. При нахождении изделий в нестерильной среде (воздушной или водной) материал, из которого они изготовлены, подвергается воздействию микробных ферментов и других активных веществ, выделяемых микроорганизмами, что может в итоге привести к биодеструкции в случае недостаточной устойчивости материала. Материалы, обладающие устойчивостью к данному воздействию, в любом случае подвергаются колонизации микроорганизмами на поверхности, что

способствует увеличению биомассы микробов и их распространению в различных формах, что влияет на эксплуатацию изделия и поддержание зараженности среды [1, 2, 4]. Металлические и пластиковые трубы для коммуникаций подвержены биохимическому разложению в почве в присутствии ферментов, выделяемых почвенными микроорганизмами. В случае использования труб как элементов водопроводной, водоотводной, канализационной сетей, их внутренняя поверхность подвергается мощному обрастанию микроорганизмами с уменьшением рабочего просвета трубы [7–10]. Биообрастание разнообразными, в том числе крупными, морскими организмами конструкций, работающих в морской воде, прежде всего днищ судов, приводит не только к коррозионному разрушению материалов, но и к серьезнейшему возрастанию массы объекта, оно всегда берет начало с прикрепления к поверхности материалов морских микроорганизмов с последующей колонизацией [11, 12]. Огромный вред людям приносят болезнетворные микроорганизмы, в том числе условно-патогенные, вызывающие вторичные инфекции и другие осложнения [13–16]. Среди всех типов микроорганизмов в данных процессах бактерии занимают главенствующую роль ввиду простоты строения клеток и гибкой генетической изменчивости одновременно.

1. Проблема бактериальных биопленок и подходы к ее решению

Наиболее распространенной колониальной формой существования бактерий является биопленка [1, 4]. Это колония, формирующаяся в виде пленки на поверхности субстрата, и содержащая помимо самих клеток ряд специфических биологически активных соединений в межклеточной среде (матриксе). Большинство бактерий (около 95% известных видов) могут жить и размножаться только при условии прикрепления к субстрату или свободного по нему перемещения, в том числе в пределах колонии. Небактериальные микроорганизмы, такие как водоросли или грибы, также способны образовывать плоские колонии на поверхности субстратов.

Биопленки являют собой существенное препятствие для уничтожения образующих их бактерий. Структура этих колоний самой природой создана для того, чтобы защищать живущие в ней микроорганизмы от вредных для них внешних воздействий, представляя собой, таким образом, укрытие для бактерий. Эффективное стерилизующее воздействие на объект, подвергающийся колонизации, в ряде случаев неосуществимо в принципе из-за разрушительного эффекта по отношению к материалу, либо из-за невозможности перемещения данного объекта при его нахождении, например, внутри человеческого организма. В то же

время не всякое мягкое антибактериальное воздействие способно справиться с защитой биопленки. Полисахаридная оболочка биопленки препятствует проникновению внутрь веществ, несущих вред живущим в колонии бактериям. Кроме того, внутри самой колонии бактерии постоянно размножаются.

Всего можно выделить четыре этапа развития биопленки (рис. 1).

Первый этап заключается в первичном адгезировании бактериальных клеток к подходящей поверхности субстрата. Адгезирование клеток осуществляется с помощью пилей (фимбрий) – белковых нитевидных придатков толщиной 5–10 нм и длиной около 1 мкм. Для перемещения по субстрату и в среде клетки используют жгутики – сложные подвижные белковые образования длиной до нескольких десятков микрометров, которые могут также служить и для адгезирования клетки к субстрату [1, 4]. Пили бактерий бывают различных типов и структур, на концах некоторых из них имеются белковые макромолекулы иного строения, чем основные белки пилей, обладающие также специфической третичной структурой с дополнительными химически активными функциональными группами. Такие белки носят название «адгезины» и являются инструментом обеспечения высокой прочности связи между бактериальной клеткой и избранным субстратом.

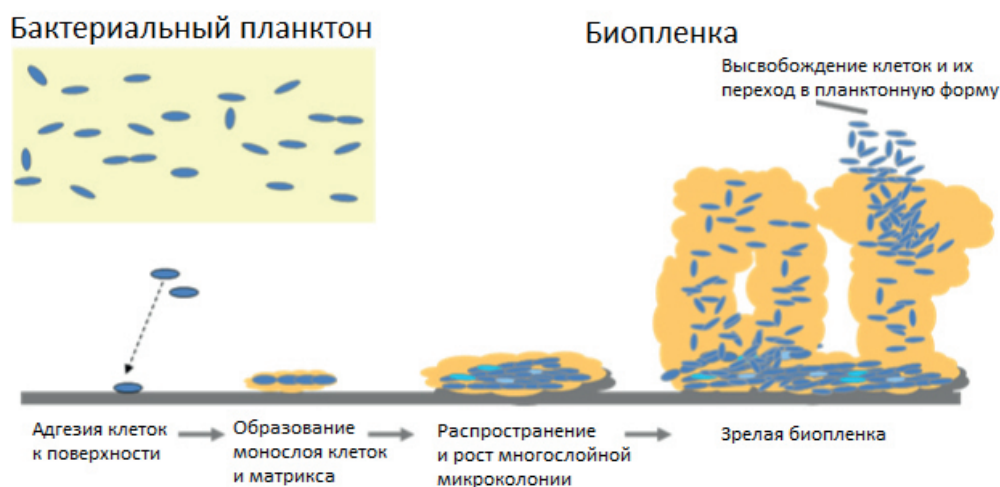


Рис. 1. Этапы развития биопленки [17].

Второй этап заключается в выработке бактериальными клетками веществ межклеточного матрикса, который соединяет в единую колонию все прикрепленные клетки, образуя монослой.

Третий этап заключается в расширении и утолщении пленки с одновременной выработкой клетками защитной полисахаридной оболочки. С момента образования внешней оболочки можно говорить о появлении биопленки как таковой. Погруженные в матрикс клетки усиленно делятся, что возможно из-за проницаемости внешней оболочки для питатель-

ных веществ, содержащихся в окружающей среде, и одновременно непроницаемости или пониженной проницаемости для вредных веществ.

Четвертый этап начинается, когда плотность населения клеток в матриксе достигает определенного порогового значения, и бактерии выделяют специальные ферменты, которые частично лизируют внешний защитный слой. Через образовавшиеся бреши некоторое количество клеток при этом выходит в окружающую среду и начинает поиск новых субстратов и мест для создания колоний. Оставшиеся в

биопленке клетки затем восстанавливают внешний слой и снова приступают к размножению, тем самым замыкая цикл: при следующем «перенаселении» этап повторяется.

Следует отметить еще одну важную особенность биопленок как колоний бактерий. Одна биопленка может содержать в своем матриксе сразу несколько видов бактерий, иногда довольно сильно между собой различающихся. Например, один вид является адгезионноактивным, и его клетки прикрепляются к поверхности, начиная первый этап ее колонизации. После этого в первичный матрикс, образованный адгезионноактивным видом, смогут внедриться клетки других видов, например, такие, которые сами по себе не могут адгезировать к данному субстрату. Один или более участвующих в колонизации видов могут поглощать из окружающей среды специфические питательные вещества и в переработанном виде делать их доступными для всего населения колонии, и др.

Циклический характер существования биопленки приводит не только к усиленному делению клеток и их распространению в среде, но и к изменениям в их взаимодействии с окружающей средой. Когда биопленка появляется на поверхности, к примеру, эпителиальных тканей в организме человека, образующие ее болезнетворные бактерии оказываются в значительной мере защищены как от факторов иммунного ответа организма, так и от проникновения антибактериальных медикаментов, вводимых в организм для терапии инфекции. Присутствующие в норме в различных системах организма человека условно-патогенные бактерии могут поселяться в биопленках вместе с болезнетворными бактериями. Внутри биопленки биомасса условно-патогенных бактерий растет и, в конечном счете, превышает критическую биомассу, с которой способен справиться организм больного. Выявляется новое заболевание – вторичная инфекция [3, 5, 13, 14].

Особо опасными являются бактериальные биопленки, которые формируются на поверхности медицинских изделий из синтетических (в том числе и полимерных) или натуральных материалов при введении этих изделий внутрь организма человека или при приведении в контакт с внутренними средами организма. Примерами могут служить различные протезы, зонды, катетеры, стенты, трубки и многое другое. Бактерии в этом случае защищены от иммунитета и препаратов не только своей биопленкой, но и самим материалом изделия. Но при этом они все равно находятся в какой-либо среде организма, размножаясь и постоянно выделяя в нее новые порции своих сородичей. При необходимости использования данных изделий требуется увеличение дозы антибактериальных медикаментов для борьбы с развивающейся посредством биопленки инфекцией. Однако

медикаменты не подавляют полностью развитие биопленки, при этом нагружая организм больного.

Именно по причине того, что зрелую биопленку уничтожить весьма сложно, в мировой практике основная ставка делается на предотвращение формирования биопленок на поверхностях любых субстратов, как тканей организма человека, так и введенных в организм медицинских изделий, а также упаковок пищевых продуктов, материалов строительных конструкций и т. д. [18–21]. Простейшим способом предотвратить образование биопленки является полное уничтожение микроорганизмов в пределах защищаемого изделия (рабочего объема, поверхности) – стерилизация. С точки зрения препятствия колониеобразованию, стерилизация может выступать и как превентивный метод борьбы, и как способ прямого разрушения биопленок уже после их образования. Второй вариант требует на порядок более интенсивного стерилизующего воздействия из-за рассмотренных выше защитных факторов биопленок. Кроме того, допущение формирования биопленки зачастую означает порчу продукции и другие необратимые изменения в рабочей среде и материале изделия. Поэтому чаще всего стерилизация применяется именно для предупредительного уничтожения клеток бактерий и их покоящихся форм.

Несмотря на успешное полное уничтожение какой-либо группы либо всех микроорганизмов в требуемом месте, повторное заражение практически неизбежно. Исключением являются те случаи, когда стерилизованный предмет или среда герметично изолированы от окружающей среды. Во многих случаях такая герметизация невозможна, например, при использовании медицинских изделий в комплексном лечении инфекционных заболеваний. Одним из возможных решений является обеспечение постоянного стерилизующего фактора: периодического или непрерывного антимикробного эффекта по отношению к защищаемому объекту.

По наиболее общему определению, стерилизация – это процесс, в котором за счет внешних факторов в заданном месте полностью уничтожаются все микроорганизмы во всех их жизненных формах. Распространенными методами физической стерилизации являются нагревание изделий в различных средах, чаще всего в сухом воздухе и в воде под давлением, а также воздействие ультрафиолетового излучения, СВЧ-излучения, ионизирующей радиации (γ -, β -излучения, быстрые электроны) [4]. Эти методы высокоэффективны при верно подобранных параметрах. С другой стороны, их можно применять не всегда, например, часто само воздействие может повреждать или разрушать объект. Кроме того, иногда необходимо наличие избирательного воздействия на микроорганизмы различной строгости, ведь неко-

торые их виды могут быть в некотором роде полезны [4]. Когда от вредных микробов необходимо избавиться такой сложный объект, как живой организм, физические методы стерилизации вообще нельзя использовать из-за их разрушительного действия по отношению к клеткам организма. Исключение составляют некоторые специальные случаи физиотерапии [5, 6], например, УФ-излучением, но в этом случае эти воздействия нельзя назвать стерилизующими, так как полное уничтожение болезнетворных микробов не может быть достигнуто.

Химическая стерилизация заключается в воздействии на стерилизуемый объект веществ, уничтожающих микроорганизмы и их покоящиеся формы [1, 4]. В основном это химически агрессивные соединения, часто окислители, разрушающие органические соединения, из которых состоят микробные клетки, прежде всего белки и нуклеиновые кислоты. К традиционным стерилизующим агентам относятся, например, хлорная известь, озон, формальдегид. Такие агенты опасны для человека и поэтому используются лишь в отдельных случаях, например, для обработки помещений. Если необходимо избавиться от микробов уязвимый к воздействию стерилизующих химикатов объект, чаще всего используют неинтенсивную физическую стерилизацию, например, стерилизацию при нагреве некоторых пищевых продуктов.

Если стерилизация является опасной или излишней, для борьбы с микроорганизмами применяют более мягкие методы. Например, в пищевой промышленности широко применяется консервирование, при котором защищаемый продукт питания не всегда проходит процедуру жесткой физической стерилизации с уничтожением всех форм микробов (к примеру, ионизирующим излучением или нагревом до высоких температур). Такое мощное воздействие может отрицательно сказаться на качестве продукта, ведь он состоит из тех же самых типов органических веществ, что и вредоносные микроорганизмы. В медицине стерилизуют только инструменты, оборудование и помещения (палаты, операционные и т. д.), так как стерилизация инфицированного организма больного исключена. В обозначенных выше случаях используют большое количество химических веществ – антимикробных агентов, которые подавляют жизнедеятельность вредоносных микробов без разрушительного воздействия на первичные клеточные структуры (мембраны, рибосомы и др.) [4, 5]. Они классифицируются по типу угнетаемых микроорганизмов (антибактериальные, антифунгальные и др.). Существуют агенты со смешанным действием, например, оказывающие одновременно антибактериальный и антифунгальный эффекты. Кроме того, антимикробные агенты классифицируют по принципу их действия на клетки микроорганизмов: биоцидами называют агенты, унич-

тожающие клетки микробов, статиками – агенты, подавляющие деление клеток. Важным параметром является широта спектра действия антимикробного агента: узкий спектр действия касается только нескольких штаммов, а широкий спектр охватывает большое число штаммов микроорганизмов.

Из-за ряда эволюционно-наследственных механизмов микробы могут снижать вредность факторов среды и приспосабливаться к первоначально опасным для них условиям. Особенно ярко эта способность проявляется у бактерий и вирусов. В медицинской практике широко известна проблема резистентности (невосприимчивости) бактерий к антибиотикам и другим антибактериальным агентам [5, 6]. Резистентность приводит к необходимости частой замены препаратов (как отдельных веществ, так и целых их классов) для успешного лечения многочисленных бактериальных инфекций, и разрешение этой проблемы имеет общемировое значение [22].

2. Антибактериальные поверхности из полимерных материалов

Биопленка как плоская колония бактерий всегда образуется на поверхности имеющегося субстрата. Общий подход и методы борьбы логично называются созданием антибактериальных (в общем случае – антимикробных) поверхностей (от англ. *antimicrobial surfaces*) [21]. Как правило, антимикробные поверхности формируют из полимерных материалов, что связано с широкими возможностями модификации полимеров и композиций из них. Основным назначением любой антимикробной поверхности является предотвращение адгезирования микроорганизмов, но при этом чисто антиадгезионный механизм реализуется только в отталкивающих поверхностях, в остальных типах поверхностей имеет место косвенное препятствование адгезированию микроорганизмов и образованию биопленок [21].

2.1. Высвобождающие поверхности: вымывание и диффузия биоцидов

Высвобождающие поверхности (от англ. *releasing surfaces*) работают за счет вымывания антибактериального агента (как правило, биоцида) в рабочую среду из поверхностного слоя материала (т.н. *biocide release*, высвобождение биоцида) с последующим его распределением и рассеиванием в среде. Спектр вымываемых (высвобождаемых) агентов очень широк – от антисептических препаратов до различных антибиотиков и даже белковых антител [23–27]. Создание данного типа поверхности заключается, как правило, во введении в объем полимерного материала требуемого антибактериального агента. Одним из вариантов данного способа защиты является нанесение содержащего антибактериальный агент покрытия на поверхность изделия. В настоящее время высво-

высвобождающие поверхности часто используются в разнообразных медицинских изделиях. Агентами-биоцидами при этом служат чаще всего антисептики и антибиотики. Преимуществом высвобождающих поверхностей является относительная простота получения и высокая

первоначальная эффективность, главный же недостаток – быстрое снижение антибактериального эффекта во времени при эксплуатации.

Схема высвобождающей поверхности показана на рис. 2.

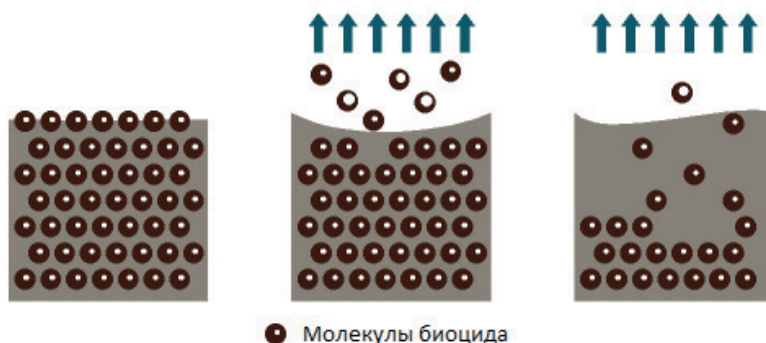


Рис. 2. Схема, поясняющая принцип действия высвобождающей поверхности [28].

Из изделия с высвобождающей поверхностью, помещенного в зараженную бактериями рабочую среду, происходит вымывание биоцида. Это происходит по причине диффузии агента из поверхностного слоя полимерной основы в водную среду, поэтому основным требованием к биоциду является растворимость в воде. Высвобождаемый агент воздействует на клетки бактерий только в том случае, когда его концентрация в среде для этого достаточна. Из-за рассеяния агента в среде его концентрация снижает-

ся с увеличением расстояния от источника (поверхности). Вокруг эксплуатируемого изделия образуется так называемая зона отчуждения, в которой не могут существовать живые бактерии – при попадании в эту зону клетки гибнут. Также выделяют зону задержки роста, в которой клетки не способны расти и размножаться. Зона задержки роста окружена инертной зоной, в которой бактерии существуют без ограничений, как если бы в среде не было изделия с высвобождающей поверхностью (рис. 3).

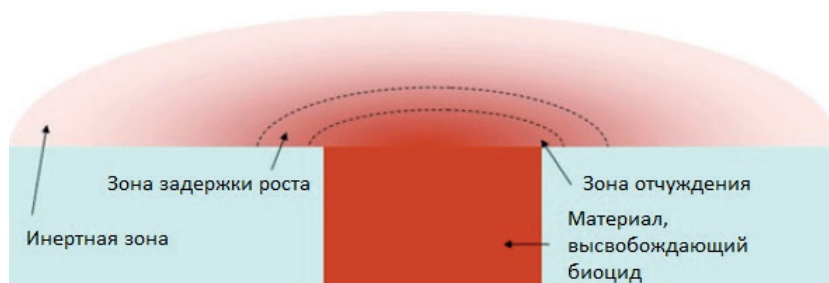


Рис. 3. Зоны действия вокруг высвобождающей поверхности [21].

Движение (течение) рабочей среды тоже способствует рассеянию биоцида. Действующие зоны отчуждения и задержки роста сохраняют свои размеры за счет продолжающегося вымывания. Однако диффузия агента в среде выше, чем в полимере, прежде всего из-за различий в вязкости. Поэтому размер зон неуклонно снижается во времени до тех пор, пока зоны не совпадут с поверхностью изделия и пропадут. После этого бактерии смогут прикрепиться к субстрату и, беспрепятственно размножаясь, сформировать биопленку. Из-за этого срок защиты изделий с высвобождающей поверхностью составляет максимум несколько суток и сильно зависит от параметров рабочей среды. В том случае, когда изделие с высвобождающей поверхностью работает в постоянно обновляющейся среде, градиент концентрации биоцида в среде очевидно больше, чем в отсутствие

обновления. Типичный пример – работа изделия при течении среды. Тогда вымывание запасов биоцида происходит интенсивнее, размер зон сокращается быстрее, и стойкость к прикреплению бактерий теряется гораздо раньше.

2.2. Контакт-активные поверхности: биоцид «на привязи»

Поверхность, которая обладает свойством уничтожать микробные клетки при прямом соприкосновении с ними, называется контакт-активной (англ. *contact-active surface*). Соприкосновением здесь следует считать сближение на расстояние порядка размеров пилей или иных придатков клетки. Контактная активность возникает за счет наличия на поверхности материала определенным способом привитых активных функциональных групп, которые в принципе подавляют жизнедеятельность клеток. Но простая при-

вивка таких функциональных групп к поверхности полимерного материала не может привести к появлению контактной активности. Функциональные группы должны иметь возможность преодолевать клеточную стенку и мембраны клетки (как и происходит с работающими за счет тех же групп низкомолекулярными биоцидами), чтобы получить возможность угнетать жизненно важные биохимические циклы либо как-то по-другому подавлять жизнедеятельность микроба. В контакт-активных поверхностях функциональные группы находятся в макромолекуле спейсера (англ. *spacer*) – полимера, у которого один конец макромолекулы привит к поверхности. Проще говоря, принцип действия контакт-активной поверхности заключается в удержании биоцидов «на привязи» спейсера. Клетка, пытающаяся прикрепиться к поверхности, получает летальную дозу биоцида на спейсере и погибает. После этого спейсер с биоцидом освободится за счет распада структур клетки и сможет «атаковать» следующую подошедшую клетку. Схема действия контакт-активной поверхности изображена на рис. 4.

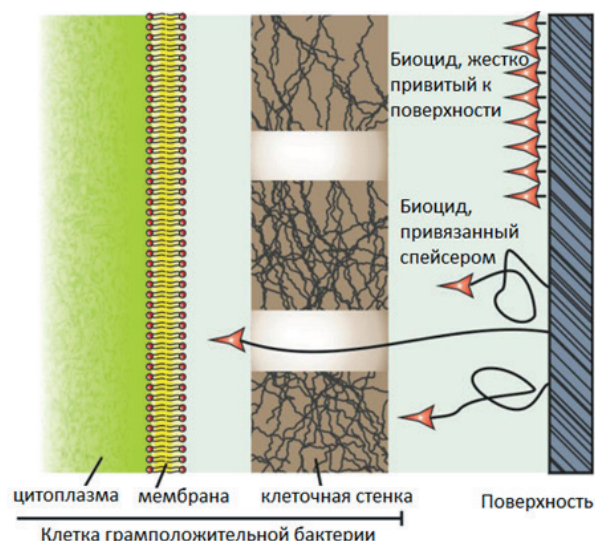


Рис. 4. Схема контакт-активной поверхности [29].

Разработано множество сочетаний разнообразных по химической природе функциональных групп и спейсеров [30–33]. В качестве примера можно привести покрытия из силиконов, полиуретанов, полимочевины, которые содержат в основной цепи или в виде боковых подвесок четвертичные аммониевые [31, 34, 35] или тиоцианатные функциональные группы [36]. Очевидными преимуществами контакт-активных поверхностей являются теоретически неограниченный срок службы и независимость от условий внешней среды, поскольку биоцид буквально «привязан» к поверхности и его концентрация вблизи нее (насколько позволяет спейсер) не может измениться при течении среды и пр. Радиус действия (зона отчуждения) поверхности постоянный и ограничен

длиной макромолекулы спейсера. Для применения в медицинских изделиях это ограничение подвижности открывает возможность использования агрессивных функциональных групп, которые при их наличии в низкомолекулярных агентах обуславливают токсичность для человека, но одновременно имеют высокую бактерицидную активность и к тому же не подвержены развитию резистентности бактерий [21, 35]. К недостаткам контакт-активных поверхностей относятся не только высокая сложность и стоимость получения, но и в первую очередь возможность выработки бактериями своего рода устойчивости к контактному действию, которая вполне реально ограничивает срок антибактериальной активности.

Заключается эта устойчивость в следующем. Разработчиками контакт-активных поверхностей, как правило, по умолчанию принимается, что погибшая при контакте с «вооруженным» спейсером клетка будет каким-либо образом удалена, унесена, смыта с поверхности. Тогда активные центры на концах освободившихся спейсеров будут вновь готовы отразить «нападение» следующей бактерии. Но на деле возможен вариант, когда уже погибшая клетка все же адгезирует к поверхности. Так, остатки клетки блокируют спейсер, не давая активным участкам макромолекулы выйти в окружающую среду. В конце концов новые клетки смогут расположиться прямо на остатках погибших. Заранее предсказать положительное или отрицательное направление хода событий невозможно, это зависит от ряда факторов, начиная от химического строения несущей поверхности и спейсеров и заканчивая набором штаммов бактерий в рабочей среде [21, 30, 33].

Своеобразную разновидность контакт-активных поверхностей могут образовывать материалы с постоянным электрическим зарядом (электреты). При внесении живой клетки во внешнее электрическое поле возможно нарушение электрохимических процессов внутри нее, когда напряженность электрического поля становится достаточно высокой [1, 3]. Кроме того, известно, что относительно слабое электрическое поле может нарушать процесс адгезирования клеток к поверхности [37, 38]. Принцип получения электретных поверхностей заключается в проводимой при определенных условиях плазменной обработке поверхности полимерного материала, способного образовать электрет [39–44]. При помещении в зараженную рабочую среду электретная поверхность образует вокруг себя зону отчуждения и зону задержки роста, по тому же принципу, как это происходит при вымывании биоцида из высвобождающей поверхности. Размер зон определяется напряженностью электрического поля у поверхности – значением постоянного электрического заряда. Существенным недостатком электретной поверхно-

сти является неуклонная потеря заряда электрета из-за электролитической проводимости водной среды. Но такие поверхности хорошо показывают себя при работе на воздухе, защищая изделия от обрастания микроорганизмами сроком до нескольких месяцев, и поэтому рекомендуются рядом авторов как основа упаковки для пищевых продуктов, увеличивающая срок их хранения [45].

Отнесение электретных поверхностей к контакт-активным достаточно условно, так как некоторые отмеченные выше черты присущи высвобождающим поверхностям.

2.3. Отталкивающие поверхности: препятствие адгезированию клеток

Отталкивающие поверхности (англ. *repelling surfaces*) в общем смысле являются антиадгезионными по отношению к микробным клеткам. Из всего множества принципов создания эффекта «отталкивания» можно выделить две большие группы: высвобождающие поверхности, из которых вымывается репеллент (а не биоцид), и антиадгезионные (собственно отталкивающие) поверхности.

По принципу высвобождающей поверхности можно реализовать вымывание в среду и других веществ, не биоцидов. В данном случае в среду высвобождается репеллент, и тогда поверхность уже следует относить к отталкивающему типу. В общем смысле репеллентом является химическое соединение, приводящее к отрицательному хемотаксису бактерий [1]. Хемотаксис играет важную роль в образовании биопленок бактериями [46]. В это общее определение попадают и биоциды, которые в силу своей вредоносности вызывают отрицательный хемотаксис. Репеллент же не уничтожает бактерии, но, тем не менее, не дает им подходить к поверхности и колонизировать ее [47–49]. Однако ввиду способности бактерий к адаптации может случиться так, что то же самое вещество для них будет запускать положительный хемотаксис вместо отрицательного после того, как произойдет клеточная мутация [50].

Собственно репеллентом называется химическое соединение, способное любым образом блокировать адгезионно-активные центры придатков бактерий или других микроорганизмов [51–60]. В ряде указанных работ рассматривается не только репеллентная, но и биоцидная активность некоторых ПАВ, что приводит к сочетанию эффектов отталкивающей и высвобождающей поверхностей. Наибольший интерес представляют катионные ПАВ, а именно, четвертичные аммонийные соли [51, 52, 56, 60]. Весьма велико количество работ, посвященных синтезу и изучению антимикробных свойств этих соединений. Несмотря на это, работы, касающиеся введения ПАВ в полимеры с целью создания антимикробных материалов, немногочисленны [52, 61].

Главный недостаток высвобождающе-отталкивающих поверхностей аналогичен таковому для собственно высвобождающих поверхностей: из-за диффузного рассеивания рано или поздно концентрация репеллента в среде снизится до такого значения, при котором блокировка адгезионно-активных центров или отрицательный хемотаксис уже не будут проявляться.

Истинно отталкивающие поверхности, они же могут быть названы антиадгезионными – это поверхности, принципиально непригодные для адгезирования бактерий. Придатки клеток буквально не могут прицепиться к такой поверхности. Практика показывает, что поверхности, соответствующей в полной мере этому определению, не существует [1, 21]. За более чем 3.5 миллиардов лет эволюции бактериям приходилось приспосабливаться к огромному количеству разнообразнейших природных субстратов. Появление новых техногенных субстратов поэтому в целом не вызвало у них особых затруднений при адгезировании и колонизации [62, 63]. Но как бы то ни было, к одним субстратам бактерии прикрепляются менее охотно, чем к другим, и изучение малоприспособленных для бактериальной колонизации материалов является важным этапом создания отталкивающих антибактериальных поверхностей.

Как было указано выше, основными инструментами бактериальных клеток для адгезии к субстратам являются пили и жгутики. Показано, что наличие неровностей колонизируемой поверхности, близких по порядку размеров к клеточным придаткам, способствует существенному увеличению адгезирования бактерий к этой поверхности, если сравнивать с субстратом из того же материала, но с неровностями другого порядка [64–68]. Возрастание адгезирования наблюдается и тогда, когда размер неровностей совпадает с размером самих клеток бактерий. Получается, что чем менее шероховатой является поверхность, тем труднее и дольше на ней закрепляются клетки бактерий [65]. Даже при несовпадении по порядку размеров с клетками и их придатками неровности все равно ускоряют прикрепление бактерий.

Представляется вполне очевидным, что бактериальные клетки не могут существовать и делиться в среде, не содержащей жидкой воды (в том числе капельно-жидкой) [1, 2]. Поэтому логично предположить, что максимально возможная гидрофобность поверхности будет способствовать максимальному отчуждению микробных клеток. Это предположение действительно верно, но лишь частично.

В работах [69, 70] рассмотрены аспекты использования материалов с супергидрофобной поверхностью для снижения прикрепления бактерий. Супергидрофобные свойства получают приданием поверхности высокогидрофобного материала неровностей строго определенного размера, например, пу-

тем травления. На поверхности получают цилиндрические или конические выступы, причем высота их значительно больше диаметра. Вода не может затечь в пространство между ними как из-за низкой смачиваемости гидрофобного материала, так и из-за слишком высокого для затекания в такие узкие щели поверхностного натяжения, что приводит к значениям краевого угла смачивания почти 180° . Казалось бы, подобный эффект должен на корню пресекать прикрепление бактерий. Однако в работе [65] показано, что супергидрофобная поверхность может, наоборот, демонстрировать более интенсивное адгезирование бактерий по сравнению с гладкой поверхностью. Причина этого кроется как раз в реализации супергидрофобности за счет глубоких неровностей поверхности. Между выступами при контакте с водной средой остается воздух, откуда вода его не может вытеснить по причине гидрофобности материала и из-за высокого поверхностного натяжения. Но если материал подержать в воде достаточно долго, эффект зеркальной поверхности раздела пропадет, так как воздух растворится в воде и ей как несжимаемой жидкости придется втечь между выступами. Соответственно, теперь до высушивания материал станет просто гидрофобным. Из-за этого супергидрофобный материал сначала проявляет высокую устойчивость к адгезированию бактерий, но затем водоотталкивающие свойства ухудшаются из-за указанного эффекта и клетки получают доступ к поверхности. Имеющиеся на ней регулярные неровности теперь вполне подходят для закрепления клеточных придатков. Несмотря на это, супергидрофобные поверхности все же позволяют уменьшить адгезирование бактерий: колонии образуются все равно, но плохо закрепляются на поверхности и легче удаляются при попытке смыва [70, 71].

Адгезионно-активные придатки бактерий являются существенно гидрофильными [1]. Это вполне естественно в связи с тем, что в природе крайне редко встречаются неполярные субстраты. Логично предположить, что гидрофобные материалы, имеющие низкую поверхностную энергию, должны обладать большей устойчивостью к адгезии бактерий по сравнению с материалами, у которых поверхностная энергия и смачиваемость водой высокие.

В источниках [64, 72–77] указано, что низкая свободная энергия поверхности коррелирует с пригодностью поверхности для колонизации бактериями. Это связано со слабым взаимодействием полярных адгезионно-активных центров на придатках клеток с неполярными макромолекулами полимера. На этом основывается еще один принцип создания отталкивающей поверхности – добиться любыми способами снижения поверхностной энергии используемого материала [78, 79]. Недостаток этого подхода предсказуемо аналогичен таковому для

супергидрофобных материалов. Бактерии все равно адгезируют к поверхности и создают биопленку, но менее прочно связанную, и гораздо медленнее. При этом во многих случаях механическое разрушение или смыв биопленки невозможны. Примером может служить эксплуатация такого медицинского изделия, вводимого в организм больного на долгий срок, как мочеточниковый стент, на внутренней поверхности которого формируется биопленка [80]. Во избежание осложнений для таких изделий необходима полная невозможность образования биопленки за весь необходимый период эксплуатации.

В настоящее время очень распространена химическая прививка (чаще всего графт-сополимеризация) водонабухающего полимера к какому-либо субстрату. Такая модификация также приводит к эффекту отталкивающей поверхности. Привитые макромолекулы образуют на поверхности «гребень» [81–84]: один их конец связан с макромолекулой полимера-основы, а другой конец свободен. Поскольку привитый полимер водорастворим, он набухает в водной среде, но раствориться до конца не может из-за химических связей с нерастворимой основой. В деталях принципа функционирования таких поверхностей можно заметить параллели с эффектом самоочищения (см. ниже). Пример устройства такой поверхности показан на рис. 5.

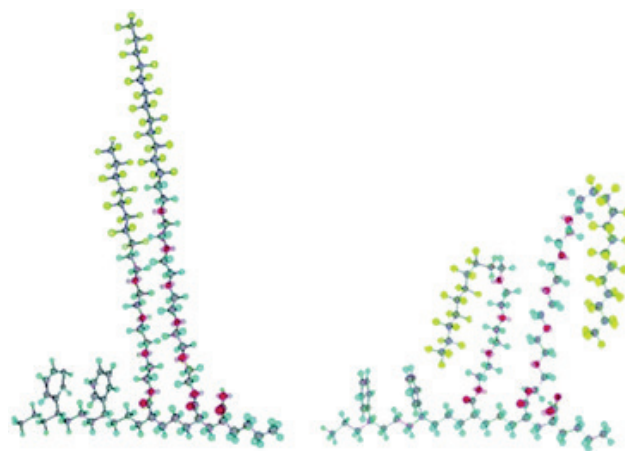


Рис. 5. Схема гребневидного графт-сополимера [84]: основой служит полистирол, к нему привиты молекулы полиэтиленгликоля, которые в свою очередь заканчиваются короткими отрезками цепей политетрафторэтилена.

Для прививки используют разнообразные гидрофильные полимеры. Здесь простые полиэфиры (чаще всего полиэтиленгликоль) и их производные [85–90], полиуретаны различной структуры и их блок-сополимеры с полиэфирами [91–93], биополимеры [94, 95], а также системы из нескольких полимеров, блок-сополимеров или биополимеров [93, 96]. Такие поверхности широко рекомендуются для использования в медицинских и гигиенических изделиях. Набухший

в воде полужидкий поверхностный слой таких материалов неудобен для прикрепления бактерий.

Интересно применение таких графт-сополимеров для доставки лекарств. В массу набухшего привитого полимера вводят липосомы, содержащие целевой медикамент [97]. При помещении изделия в рабочую среду происходит набухание геля, липосомы высвобождаются близко к очагу инфекции и прицельно доставляют препарат. По сравнению с высвобождающимися поверхностями, здесь вымывание происходит быстро за счет водной среды внутри геля. По этой же причине поверхностный слой может сохранять в себе достаточно крупные и сложные липосомы.

Тем не менее, имеются и негативные отзывы об этом типе антимикробных поверхностей. Не для всех бактерий и не во всех случаях полужидкий слой является препятствием для колонизации поверхности. Более того, использование сильно гидрофильных материалов может увеличивать адгезию бактерий к субстрату [98]. Можно сказать, что поверхностный слой часто «недостаточно жидкий» для того, чтобы клетки бактерий не могли бы к нему надежно адгезировать. Здесь важную роль играют природные способности бактерий к адаптации, в данном случае к поверхности субстрата. Согласно результатам проведенных экспериментов [99], адгезирование собственно белков к таким поверхностям не наблюдается, но живые клетки бактерий, однако, могут к ней прикрепиться.

2.4. Самоочищающиеся поверхности: гидролизующийся субстрат

Принцип действия самоочищающейся поверхности (англ. *self-polishing surface*) [21] основан на

том, что поверхностный слой находится в полужидком состоянии, что мешает клеткам адгезировать. Малая вязкость полужидкого слоя делает его недоступным для закрепления клеток, но при этом вязкость изменяется по мере приближения к твердой основе и клетки не могут через него пройти [21]. Так, значение вязкости и толщины поверхностного слоя должны лежать в каком-то определенном диапазоне, при котором будет замедляться или совсем прекращаться адгезирование бактерий. Термин «самоочищающиеся» применяется к таким поверхностям из-за того, что любое движение среды должно смыть клетки с поверхности, поскольку закрепиться на ней они не могут (но, в принципе, могут в ней завязнуть).

Принцип действия самоочищающихся поверхностей заключается в том, что поверхностный слой материала подвергается гидролизу в водной среде. Поверхностный слой представлен раствором продуктов гидролиза, рассеивающихся в среде за счет диффузии и перемешивания [21]. Таким образом происходит непрерывное обновление поверхности, т.е. «самоочищение». В отличие от предыдущего типа отталкивающих поверхностей с привитыми водонабухающими полимерами, самоочищающиеся поверхности при должных условиях эксплуатации никак не могут служить субстратом для бактерий. Механические возмущения рабочей среды приводят к сносу гидролизованного слоя вместе с пытающимися прикрепиться бактериями.

Схема самоочищающейся поверхности с гидролизующимся поверхностным слоем изображена на рис. 6.

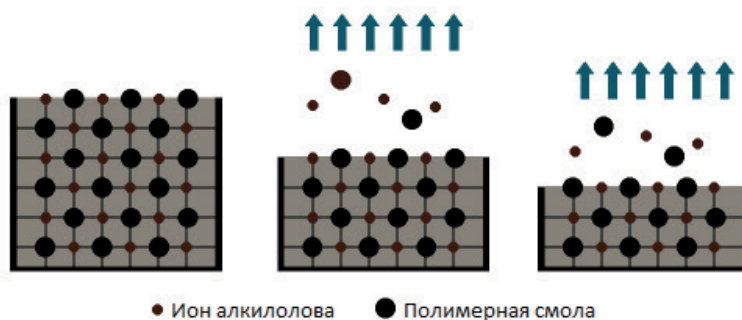


Рис. 6. Схема самоочищающейся поверхности на примере комплекса акрилатной смолы и триалкилола ([28]).

Особо перспективным считается использование самоочищающихся покрытий для защиты от обрастания микро- и затем макроорганизмами подводных частей судов и сооружений [100–104]. Тем не менее, имеются работы и по их использованию для нужд медицины [105, 106]. Основой таких материалов служат гидрофильные полимеры, содержащие ионы различных металлов [103, 107–111] (например, комплексы олова(IV), цинка(II), меди(II) с акрилатными смолами), модифицированные полисилоксано-

вые [104, 112] и полиуретановые сополимеры [113]. Нужно отметить, что число публикаций по эффекту самоочищения относительно невелико.

Таким образом, выбираемый материал должен подвергаться эрозии в водных средах. Задача, решаемая при разработке самоочищающегося материала, двойственна. С одной стороны, чересчур медленно разрушающийся поверхностный слой может оказаться пригодным для прикрепления микроорганизмов. С другой стороны, слишком быстрая деструк-

ция (эрозия) будет приводить к скорому полному разрушению всего слоя материала с последующей закономерной потерей защитных свойств. Установлено однако, что даже скорости эрозии в несколько десятков микрометров в месяц достаточно для существенного снижения прикрепляемости бактерий [21]. Для каждого случая адгезирование бактерий к самоочищающемуся материалу нужно исследовать отдельно, так как состав водной среды и особенности ее течения относительно защищаемой поверхности играют серьезную роль в эффекте самоочищения.

Эрозия поверхности реализуется следующими двумя подходами. Во-первых, для основы необходимо использовать гидролизующиеся полимеры. Это могут быть, например, биоразлагаемые полиэстеры, полиуретаны на основе полиолов из растительных масел, полисахариды и другие полимеры, обладающие склонностью к гидролизу [106, 110, 113, 114]. Во-вторых, можно регулировать гидролизуюмость данных полимеров с помощью катализаторов гидролиза [114] и другими способами.

У самоочищающихся поверхностей есть один существенный недостаток – для эффективной работы должен разрушаться материал, из которого они сформированы. Длительность действия зависит от скорости гидролиза и от толщины материала. С другой стороны, в гидролизующийся материал можно ввести биоцид и тем самым добиться сохранения размеров зоны отчуждения высвобождающей поверхности, так как вместо диффузии вымывание осуществляется за счет деструкции полимера. Такой подход является объединением высвобождающей и самоочищающейся поверхностей [113, 115].

Надо также иметь в виду, что разложение самоочищающегося материала в ходе эксплуатации неизбежно влечет за собой загрязнение рабочей среды продуктами распада (гидролиза), которые могут обладать токсичностью по отношению к макроорганизмам и полезным микробам, кумулятивным эффектом и поэтому быть экологически небезопасными. Между прочим, то же можно сказать и про биоциды высвобождающих поверхностей. В работе [84] рассмотрены преимущества контакт-активных и оттапливающих поверхностей перед высвобождающими и самоочищающимися с точки зрения защиты окружающей среды при применении данных типов поверхностей для защиты от биообрастания конструкций в морской воде. В ряде стран ограничено применение самоочищающихся покрытий для защиты днищ судов из-за выявленных признаков загрязнения морской среды металлоорганическими соединениями [28, 116–118].

Примечательно, что в зарубежной периодике термин «*self-polishing*» сегодня прочно ассоциируется с комплексами трибутилолова и различных

смол, используемыми для защиты конструкций от биообрастания, и с загрязнением морской воды, вызываемым устойчивыми катионами трибутилолова – продуктами распада таких материалов. Такая ассоциация может привести к поспешному выводу о безоговорочном вреде самоочищающихся поверхностей. Пospешному, поскольку образование экологически вредных продуктов при самоочищении отнюдь не является обязательным. Это наглядно иллюстрируют работы по применению биоразлагаемых материалов в медицине. Сегодня существует ряд специально созданных полимерных материалов, которые способны рассасываться в тканях человеческого организма при отсутствии токсического действия продуктов разложения [119]. Биоразлагаемые полиэстеры, из которых сегодня изготавливают временные саморассасывающиеся протезы и их детали, хирургические шовные нити и другие важные медицинские изделия, могут быть использованы в качестве основы самоочищающихся материалов.

Таким образом, все типы антимикробных поверхностей нашли свою нишу применения, и все четыре обладают определенными достоинствами и недостатками. Из приведенных примеров видно, что наиболее эффективными оказываются материалы, в которых реализовано сочетание двух или более типов антимикробных поверхностей. Такое комбинирование позволяет сохранить достоинства, нивелируя при этом недостатки каждого подхода. В целом число работ по комбинированию антимикробных поверхностей очень небольшое. В работе [29] приведено сравнение различных типов поверхностей и описаны перспективы увеличения эффективности их действия. Отмечено, что сочетание антимикробных поверхностей является наиболее многообещающим. В частности, авторы приводят в пример поверхность, сочетающую контакт-активные свойства и способность к самоочищению [120].

Отдельно следует обратить внимание на то, что отечественных работ по рассматриваемой тематике очень мало (особенно это касается изделий медицинского назначения), к тому же все эти работы эпизодичны, несистемны.

Заключение

Итак, наиболее эффективным способом борьбы с прикреплением бактерий и образованием биопленок является создание различных антибактериальных поверхностей (рис. 7). При этом все поверхности обычно разделяют на четыре типа. Принципы их действия делают возможным сочетание антимикробных поверхностей двух или даже трех типов. Каких-либо сведений о комбинации всех четырех типов поверхностей в литературе не обнаружено. Примеры сочетаний антибактериальных поверхностей приведены

в [29]. Комбинации позволяют повысить эффективность антибактериального действия, но, как правило, ведут к усложнению технологии получения.

Сочетание контакт-активной и отталкивающей поверхностей является решением главного недостатка контакт-активных поверхностей, связанного с дезактивацией биоцидных групп вследствие попадания спейсеров в биомассу погибших клеток. Есть сведения о комбинации контактной активности и самоочищения [29]. Полимерные спейсеры с биоцидными группами (четвертичными солями аммония) в этом случае прививаются на поверхность биоразлагаемого полимера (целлюлозы). Уничтоженные клетки бактерий должны высвобождать ферменты, которые и приведут к разрушению внешнего слоя и самоочищению поверхности. Разумеется, это влечет за собой смыл

полимерного биоцида, поэтому подлежащие слои также должны выполняться из привитого сополимера, что на порядок увеличивает сложность получения материала.

Сочетание высвобождения биоцидов и самоочищения поверхности, согласно анализу литературных данных, используется сегодня только для защиты от биообрастания конструкций, работающих в морской воде, и касается применения лакокрасочных материалов, содержащих металлоорганические комплексы олова и других металлов, при этом такие работы немногочисленны. Несмотря на то, что объединение высвобождающей и самоочищающейся поверхностей в этих случаях эффективно защищает субстраты от адгезирования микроорганизмов, оно практически не применяется ни в медицинских изделиях, ни в строительстве и т.д.



Рис. 7. Сводная схема принципов действия и соответствующих недостатков всех четырех типов антимикробных поверхностей.

Надо отметить, что в области защиты объектов от обрастания в море подход с объединением высвобождения и самоочищения также еще недостаточно развит. Это связано с тем, что высвобождаемые биоциды весьма токсичны для рыб, теплокровных животных и человека, экологически небезвредны. В результате на сегодняшний день выбор все чаще падает на отталкивающие поверхности, не выделяющие в окружающую среду ничего опасного. Важно отметить, что все рассматриваемые высвобождающе-самоочищающиеся материалы являются твердыми и не могут быть использованы для защиты гибких или эластичных субстратов.

Мы предлагаем использовать сочетание высвобождения биоцида, репеллирования клеток и самоочищения для антибактериальной защиты эластомерных материалов с использованием нетоксичных ингреди-

ентов. Если в полимер, обладающий склонностью к самоочищению поверхности, ввести вещество, являющееся одновременно биоцидом и реpellентом (антиадгезивом), то получившаяся композиция будет проявлять свойства сразу трех антимикробных поверхностей – самоочищающейся, высвобождающей и отталкивающей. Примерами таких веществ могут служить четвертичные соли аммония. Их применение обсуждается во многих публикациях, но все они посвящены либо контактной активности (четвертичный аммоний в цепи спейсера), либо высвобождению (вымывание низкомолекулярной аммонийной слои из полимера). Сочетание указанных способов использования с самоочищением поверхности нигде не рассмотрено.

Таким образом, для достижения высокой стойко-

сти к образованию биопленок на поверхности материалов необходимо сочетание различных методов, в частности, различных типов антибактериальных поверхностей. Необходим разумный компромисс между сложностью и стоимостью антибактериального материала и требуемой эффективностью. Для каждого вида изделия, рабочего пространства, комплекса ми-

кроорганизмов задача должна решаться особо, при этом стоит обратить внимание на взаимозаменяемость методов в различных областях применения. Решающую роль в обеспечении антибактериальных свойств материалов играют применяемые полимеры и научно обоснованный состав полимерной композиции.

Список литературы:

1. Lengeler J., Drews G., Schlegel H. Biology of the Prokaryotes. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 2009. 984 p.
2. Taylor D.J., Green N.P.O., Stout W., Soper R. Biological Science. New Dehli: Cambridge University Press, 2008. 992 p.
3. Hatt J.K., Rather P.N. Role of bacterial biofilms in urinary tract infections // *Curr. Topics in Microbiol. and Immunol.* 2008; 322. P. 163–192.
4. Нетрусов А.И., Котова И.Б. Микробиология. Университетский курс. М.: Издательский центр «Академия», 2012. 384 с.
5. Поздеев О.К. Медицинская микробиология. М.: ГЭОТАР-Медиа, 2010. 768 с.
6. Зверев В.В., Бойченко М.Н. Медицинская микробиология, вирусология и иммунология: в 2-х т. Т. 1. М.: ГЭОТАР-Медиа, 2010. 448 с.
7. Великанов Н.Л., Корягин С.И., Наумов В.А. Уменьшение отложений в водопроводных и канализационных сетях // *Технико-технологические проблемы сервиса.* 2015. № 2 (32). С. 20–23.
8. Сауткина Т.Н., Калякин А.М., Чеснокова Е.В., Хурчакова А.А. Качественный анализ процессов обрастания трубопроводов холодного водоснабжения // *Научные труды SWorld.* 2013. Т. 35. № 4. С. 49–51.
9. Труфакина Л.М. Пути повышения экологической и техногенной безопасности систем водоснабжения с помощью полимерных композитов // *Вода: химия и экология.* 2011. № 9. С. 92–97.
10. Свалова М.В., Гринько Е.А., Ходова Е.А. К исследованию микробиологического загрязнения сточными водами пластиковых труб на основе математической модели // *Вестник ИжГТУ им. М.Т. Калашникова.* 2013. № 1(57). С. 143–145.
11. Сиденко В.П., Кузнецов О.В., Приказюк А.М. Вопрос биообрастания плавсредств в проблеме экологической безопасности судоходства // *Актуальные проблемы транспортной медицины.* 2009. № 1 (15). С. 116–120.
12. Соловьева О.В. Мидиевое обрастание технической конструкции в условиях кутовой части Севастопольской бухты (Черное море) // *Морской биологический журнал.* 2016. Т. 1. № 1. С. 64–69.
13. Biering-Sorensen F. Urinary tract infection in individuals spinal cord lesion // *Curr. Opin. Urol.* 2002.

References:

1. Lengeler J., Drews G., Schlegel H. Biology of the Prokaryotes. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 2009. 984 p.
2. Taylor D.J., Green N.P.O., Stout W., Soper R. Biological Science. New Dehli: Cambridge University Press, 2008. 992 p.
3. Hatt J.K., Rather P.N. Role of bacterial biofilms in urinary tract infections. *Curr. Topics in Microbiol. and Immunol.* 2008; 322: 163–192.
4. Netrusov A.I., Kotova I.B. Microbiology. University course. Moscow: "Academiya" Publishing Center, 2012. 384 p. (in Russ.)
5. Pozdeev O.K. Medical microbiology. Moscow: GEOTAR-Media Publ., 2010. 768 p. (in Russ.)
6. Zverev V.V., Boychenko M.N. Medical microbiology, virology and immunology: in 2 volumes. V. 1. Moscow: GEOTAR-Media Publ., 2010. 448 p. (in Russ.)
7. Velikanov N.L., Koryagin S. I., Naumov V.A. Reduction of scale deposit in networks of water and sewage. *Tekhniko-tekhnologicheskie problemy servisa* (Technical and Technological Problems of Service). 2015; 2(32): 20–23. (in Russ.)
8. Sautkina T.N., Kalyakin A.M., Chesnokova E.V., Khurchakova A.A. Qualitative analysis of fouling processes of cold water pipelines. *Nauchnye trudy SWorld* (Scientific Works of SWorld). 2013; 35(4): 49–51. (in Russ.)
9. Trufakina L.M. Polymer composites as a way to improve environmental and technological safety of water facilities. *Voda: khimiya i ekologiya* (Water: Chemistry and Ecology). 2011; 9: 92–97. (in Russ.)
10. Svalova M.V., Grinko E.A., Khodova E.A. Investigation of plastic pipemicrobiological pollution by waste water based on mathematical model. *Vestnik IzhGTU im. M.T. Kalashnikova* (Bulletin of M.T. Kalashnikov ISTU). 2013; 1(57): 143–145. (in Russ.)
11. Sidenko V.P., Kuznetsov O.V., Prikazyuk A.M. Biological fouling of floating means and ecological safety of navigation. *Aktualnye problemy transportnoi meditsiny* (Actual Problems of Transport Medicine). 2009; 1(15): 116–120. (in Russ.)
12. Solovyeva O.V. Midian fouling of a technical construction in the inner part of the Sevastopol Bay (the Black Sea). *Morskoi biologicheskii zhurnal* (Marine Biological Journal). 2016; 1(1): 64–69. (in Russ.)

V. 12. P. 45–49.

14. Matsumoto T., Takahashi K., Manabe N., Iwatsubo E., Kawakami Y. Urinary tract infection in neurogenic bladder // *Int. Antimicrob. Agents*. 2001. V. 17. P. 293–297.

15. Лисовская С.А., Халдеева Е.В., Глушко Н.И. Возрастающая значимость плесневых грибов как агентов вторичных инфекций // *Успехи медицинской микологии*. 2014. Т. 12. С. 191–192.

16. Матушевская Е.В. Антибактериальные препараты в форме аэрозолей в топической терапии пиодермий и дерматозов, осложненных вторичной инфекцией // *Вестник дерматологии и венерологии*. 2014. № 2. С. 60–63.

17. Ranganathan V. Biofilms: Microbial cities of scientific significance // *J. Microbiol. & Exper.* 2014. V. 1. Iss. 3. P. 16–32.

18. Ofek I., Hasty D.L., Sharon N. Anti-adhesion therapy of bacterial diseases: Prospects and problems // *FEMS Immunol. and Med. Microbiol.* 2003. V. 38. Iss. 3. P. 181–191.

19. Cozens D., Read R.C. Anti-adhesion methods as novel therapeutics for bacterial infections // *Exp. Rev. Anti-Inf. Ther.* 2012. V.10. Iss. 12. P. 1457–1468.

20. Klemm P., Vejborg R.M., Hancock V. Prevention of bacterial adhesion // *Appl. Microbiol. and Biotechnol.* 2010. V.88. Iss. 2. P. 451–459.

21. Tiller J.C. Antimicrobial surfaces // *Adv. Polym. Sci.* 2011. V. 240. P. 193–217.

22. Carlet J., Aaron L., Acar J. [et al.] World alliance against antibiotic resistance: the WAAAR declaration against antibiotic resistance // *Medicina Intensiva*. 2015. V. 39. Iss. 1. P. 34–39.

23. Rojas I.A., Slunt J.B., Grainger D.W. Polyurethane coatings release bioactive antibodies to reduce bacterial adhesion // *J. Contr. Release*. 2000. V. 63. Iss. 1-2. P. 175–189.

24. Daugherty A.L., Mrsny R.J. Formulation and delivery issues for monoclonal antibody therapeutics // *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2006. V. 58. Iss. 5-6. P. 686–706.

25. Simchi A., Tamjid E., Pishbin F., Boccaccini A.R. Recent progress in inorganic and composite coatings with bactericidal capability for orthopaedic applications // *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*. 2011. V. 7. Iss. 1. P. 22–39.

26. Wang G., Zreiqat H. Functional coatings or films for hard-tissue applications // *Materials*. 2010. V. 3. Iss. 7. P. 3994–4050.

27. Lebeaux D., Ghigo J.-M., Beloin C. Biofilm-related infections: bridging the gap between clinical management and fundamental aspects of recalcitrance toward antibiotics // *Microbiol. and Mol. Biol. Rev.* 2014. V. 78. Iss. 3. P. 510–543.

28. Bennett R.F. Industrial manufacture and applications of tributyltin compounds / In: Tributyltin:

13. Biering-Sorensen F. Urinary tract infection in individuals spinal cord lesion. *Curr. Opin. Urol.* 2002; 12: 45-49.

14. Matsumoto T., Takahashi K., Manabe N., Iwatsubo E., Kawakami Y. Urinary tract infection in neurogenic bladder. *Int. Antimicrob. Agents*. 2001; 17: 293-297.

15. Lisovskaya S.A., Khaldeeva E.V., Glushko N. I. The increasing importance of mold fungi as agents of secondary infections. *Uspekhi medicinskoi mikologii* (Mycological Progress). 2014; 12: 191-192. (in Russ.)

16. Matushevskaya E.V. Antibacterial drugs in the form of sprays for the treatment of pyoderma and dermatoses complicated with secondary infection. *Vestnik dermatologii i venerologii* (Bulletin of Dermatology and Venerology). 2014; 2: 60-63. (in Russ.)

17. Ranganathan V. Biofilms: Microbial cities of scientific significance. *J. Microbiol. & Experiment.* 2014; 1(3): 16-32.

18. Ofek I., Hasty D.L., Sharon N. Anti-adhesion therapy of bacterial diseases: prospects and problems. *FEMS Immunol. and Med. Microbiol.* 2003. 38(3): 181-191.

19. Cozens D., Read R.C. Anti-adhesion methods as novel therapeutics for bacterial infections. *Exp. Rev. Anti-Inf. Ther.* 2012; 10(12): 1457-1468.

20. Klemm P., Vejborg R.M., Hancock V. Prevention of bacterial adhesion. *Appl. Microbiol. and Biotechnol.* 2010; 88(2): 451-459.

21. Tiller J.C. Antimicrobial surfaces. *Adv. Polym. Sci.* 2011; 240: 193-217.

22. Carlet J., Aaron L., Acar J. [et al.] World alliance against antibiotic resistance: the WAAAR declaration against antibiotic resistance. *Medicina Intensiva*. 2015; 39(1): 34-39.

23. Rojas I.A., Slunt J.B., Grainger D.W. Polyurethane coatings release bioactive antibodies to reduce bacterial adhesion. *J. Contr. Release*. 2000; 63(1-2): 175-189.

24. Daugherty A.L., Mrsny R.J. Formulation and delivery issues for monoclonal antibody therapeutics. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2006; 58(5-6): 686-706.

25. Simchi A., Tamjid E., Pishbin F., Boccaccini A.R. Recent progress in inorganic and composite coatings with bactericidal capability for orthopaedic applications. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*. 2011; 7(1): 22-39.

26. Wang G., Zreiqat H. Functional coatings or films for hard-tissue applications. *Materials*. 2010; 3(7): 3994-4050.

27. Lebeaux D., Ghigo J.-M., Beloin C. Biofilm-related infections: bridging the gap between clinical management and fundamental aspects of recalcitrance toward antibiotics. *Microbiol. and Mol. Biol. Rev.* 2014; 78(3): 510-543.

Case Study of an Environmental Contaminant / ed. S.J. de Mora. Cambridge: Cambridge University Press, 1996. P. 21–61.

29. Siedenbiedel F., Tiller J.C. Antimicrobial polymers in solution and on surfaces: Overview and functional principles // *Polymers*. 2012. V. 4. Iss. 1. P. 46–71.

30. Henschen J., Illergård J., Larsson P.A., Ek M., Wågberg L. Contact-active antibacterial aerogels from cellulose nanofibrils // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2016. V. 146. P. 415–422.

31. He W., Li J., Gao Y., Luo F., Tan H., Fu Q., Zhang Y., Wang K. A novel surface structure consisting of contact-active antibacterial upper-layer and antifouling sub-layer derived from gemini quaternary ammonium salt polyurethanes // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 32140. DOI: 10.1038/srep32140.

32. Saini S., Belgacem M.N., Missoum K., Bras J. Natural active molecule chemical grafting on the surface of microfibrillated cellulose for fabrication of contact active antimicrobial surfaces // *Industrial Crops and Products*. 2015. V. 78. P. 82–90.

33. Dinjaski N., García E., García J.L., Prieto M.A., Fernández-Gutiérrez M., Parra-Ruiz F.J., San Román J., Selvam S., Lehman S.M., García A.J. Phacos, a functionalized bacterial polyester with bactericidal activity against methicillin-resistant staphylococcus aureus // *Biomaterials*. 2014. V. 35. Iss. 1. P. 14–24.

34. Ye S., Chen Z., Majumdar P., Chisholm B., Stafslie S. Antifouling and antimicrobial mechanism of tethered quaternary ammonium salts in a cross-linked poly(dimethylsiloxane) matrix studied using sum frequency generation vibrational spectroscopy // *Langmuir: ACS J. Surf. and Colloids*. 2010. V. 26. Iss. 21. P. 16455–16462.

35. Kumar B., Pathak R., Gautam H.K., Mathur A., Kumar P., Sardana K. Evaluation of antimicrobial efficacy of quaternized poly[bis(2-chloroethyl)ether-alt-1,3-bis[3-(dimethylamino)propyl]urea] against targeted pathogenic and multi-drug-resistant bacteria // *J. BioActive and Compatible Polymers*. 2016. V. 31. Iss. 5. P. 467–480.

36. James N.R., Jayakrishnan A. Surface thiocyanation of plasticized poly(vinyl chloride) and its effect on bacterial adhesion // *Biomaterials*. 2003. V. 24. Iss. 13. P. 2205–2212.

37. Poortinga A.T., Bos R., Norde W., Busscher H.J. Electric double layer interactions in bacterial adhesion to surfaces // *Surf. Sci. Rep.* 2002. V. 47. Iss. 1. P. 1–32.

38. Tsuneda S., Aikawa H., Hayashi H., Hirata A. Significance of cell electrokinetic properties determined by soft-particle analysis in bacterial adhesion onto a solid surface // *J. Colloid and Interface Sci.* 2004. V. 279. Iss. 2. P. 410–417.

39. Гужова А.А., Темнов Д.Э., Галиханов М.Ф.

28. Bennett R.F. Industrial manufacture and applications of tributyltin compounds. In: *Tributyltin: Case Study of an Environmental Contaminant* / ed. S.J. de Mora. Cambridge: Cambridge University Press, 1996: 21–61.

29. Siedenbiedel F., Tiller J.C. Antimicrobial polymers in solution and on surfaces: Overview and functional principles. *Polymers*. 2012; 4(1): 46–71.

30. Henschen J., Illergård J., Larsson P.A., Ek M., Wågberg L. Contact-active antibacterial aerogels from cellulose nanofibrils. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2016; 146: 415–422.

31. He W., Li J., Gao Y., Luo F., Tan H., Fu Q., Zhang Y., Wang K. A novel surface structure consisting of contact-active antibacterial upper-layer and antifouling sub-layer derived from gemini quaternary ammonium salt polyurethanes. *Sci. Rep.* 2016; 6: 32140. DOI: 10.1038/srep32140.

32. Saini S., Belgacem M.N., Missoum K., Bras J. Natural active molecule chemical grafting on the surface of microfibrillated cellulose for fabrication of contact active antimicrobial surfaces. *Industrial Crops and Products*. 2015; 78: 82–90.

33. Dinjaski N., García E., García J.L., Prieto M.A., Fernández-Gutiérrez M., Parra-Ruiz F.J., San Román J., Selvam S., Lehman S.M., García A.J. Phacos, a functionalized bacterial polyester with bactericidal activity against methicillin-resistant staphylococcus aureus. *Biomaterials*. 2014; 35(1): 14–24.

34. Ye S., Chen Z., Majumdar P., Chisholm B., Stafslie S. Antifouling and antimicrobial mechanism of tethered quaternary ammonium salts in a cross-linked poly(dimethylsiloxane) matrix studied using sum frequency generation vibrational spectroscopy. *Langmuir: ACS J. Surf. and Colloids*. 2010; 26(21): 16455–16462.

35. Kumar B., Pathak R., Gautam H.K., Mathur A., Kumar P., Sardana K. Evaluation of antimicrobial efficacy of quaternized poly[bis(2-chloroethyl)ether-alt-1,3-bis[3-(dimethylamino)propyl]urea] against targeted pathogenic and multi-drug-resistant bacteria. *J. BioActive and Compatible Polymers*. 2016; 31(5): 467–480.

36. James N.R., Jayakrishnan A. Surface thiocyanation of plasticized poly(vinyl chloride) and its effect on bacterial adhesion. *Biomaterials*. 2003; 24(13): 2205–2212.

37. Poortinga A.T., Bos R., Norde W., Busscher H.J. Electric double layer interactions in bacterial adhesion to surfaces. *Surf. Sci. Rep.* 2002; 47(1): 1–32.

38. Tsuneda S., Aikawa H., Hayashi H., Hirata A. Significance of cell electrokinetic properties determined by soft-particle analysis in bacterial adhesion onto a solid surface. *J. Colloid and Interface Sci.* 2004; 279(2): 410–417.

Влияние параметров электрети́рования на поверхностные и электретные свойства полиэтилентерфталата // Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена. 2013. № 157. С. 55–60.

40. Rychkov D., Kuznetsov A., Rychkov A. Electret properties of polyethylene and polytetrafluoroethylene films with chemically modified surface // IEEE Trans. Dielectrics and Electrical Insulation. 2011. V. 18. Iss. 1. P. 8–14.

41. An Z., Mao M., Yao J., Zhang Y., Xia Z. Fluorinated cellular polypropylene films with time-invariant excellent surface electret properties by post-treatments // J. Physics D: Appl. Physics. 2010. V. 43. Iss. 41. P. 415302–415309.

42. Nakamura M., Nagai A., Yamashita K. Surface electric fields of apatite electret promote biological responses // Proceed. Int. Symp. on Electrets. "2011 – 14th International Symposium on Electrets, ISE 2011", 2011. P. 183–184.

43. Balazs D.J., Triandafillu K., Wood P., Chevolot Y., Van Delden C., Harms H., Hollenstein C., Mathieu H.J. Inhibition of bacterial adhesion on PVC endotracheal tubes by rf-oxygen glow discharge, sodium hydroxide and silver nitrate treatments // Biomaterials. 2004. V. 25. Iss. 11. P. 2139–2151.

44. Wang J., Kwok S.C.H., Chu P.K., Huang N., Pan C.J., Yang P., Leng Y.X., Chen J.Y., Sun H., Wan G.J., Liu Z.Y. Bacterial repellence from polyethylene terephthalate surface modified by acetylene plasma immersion ion implantation-deposition // Surf. and Coat. Tech. 2004. V. 186. Iss. 1-2 (Spec. Iss.) P. 299–304.

45. Галиханов М.Ф., Борисова А.Н., Крыницкая А.Ю. Активная упаковка для хлебобулочных изделий // Хранение и переработка сельхозсырья. 2006. № 5. С. 59–63.

46. Ponsonnet L., Boureau M., Jaffrezic N., Othmane A., Dorel C., Lejeune P. Local pH variation as an initial step in bacterial surface-sensing and biofilm formation // Mater. Sci. and Eng.: C. 2008. V. 28. Iss. 5-6. P. 896–900.

47. Sampedro I., Hill J.E., Parales R.E., Krell T. Pseudomonas chemotaxis // FEMS Microbiol. Rev. 2015. V. 39. Iss. 1. P. 17–46.

48. Jerez C.A. Chemotactic transduction in biominer microorganisms // Hydrometallurgy. 2001. V. 59. Iss. 2-3. P. 347–356.

49. Li Y., Mu B. Progress in chemotaxis of bacteria // Chinese J. Appl. and Environm. Biol. 2006. V. 12. Iss. 1. P. 135–139.

50. Muskavitch Ma., Kort En., Springer Ms., Goy Mf., Adler J. Attraction by repellents: An error in sensory information processing by bacterial mutants // Science. 1978. V. 201. Iss. 4350. P. 63–65.

51. Ronsin G., Kirby A.J., Rittenhouse S., Woodnutt

39. Guzhova A.A., Temnov D.E., Galikhanov M.F. Influence of electretizing parameters on the surface and electret properties of polyethylene terephthalate. *Izvestiya Rossiyskogo gosudarstvennogo pedagogicheskogo universiteta im. A.I. Gertsena* (News of the A.I. Gertsen Russian State Pedagogical University). 2013; 157: 55-60 (in Russ.)

40. Rychkov D., Kuznetsov A., Rychkov A. Electret properties of polyethylene and polytetrafluoroethylene films with chemically modified surface. *IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation*. 2011; 18(1): 8-14.

41. An Z., Mao M., Yao J., Zhang Y., Xia Z. Fluorinated cellular polypropylene films with time-invariant excellent surface electret properties by post-treatments. *J. Physics D: Appl. Physics*. 2010; 43(41): 415302-415309.

42. Nakamura M., Nagai A., Yamashita K. Surface electric fields of apatite electret promote biological responses. *Proceed. Int. Symp. on Electrets "2011 – 14th International Symposium on Electrets, ISE 2011"*, 2011: 183-184.

43. Balazs D.J., Triandafillu K., Wood P., Chevolot Y., Van Delden C., Harms H., Hollenstein C., Mathieu H.J. Inhibition of bacterial adhesion on PVC endotracheal tubes by rf-oxygen glow discharge, sodium hydroxide and silver nitrate treatments. *Biomaterials*. 2004; 25(11): 2139-2151.

44. Wang J., Kwok S.C.H., Chu P.K., Huang N., Pan C.J., Yang P., Leng Y.X., Chen J.Y., Sun H., Wan G.J., Liu Z.Y. Bacterial repellence from polyethylene terephthalate surface modified by acetylene plasma immersion ion implantation-deposition. *Surf. and Coat. Tech*. 2004; 186(1-2) (Spec. Iss.): 299-304.

45. Galikhanov M.F., Borisova A.N., Krynickaya A.Yu. Active packing for bakery products. *Khranenie i pererabotka sel'khozsyrya* (Storage and Processing of Farm Products). 2006; 5: 59-63. (in Russ.)

46. Ponsonnet L., Boureau M., Jaffrezic N., Othmane A., Dorel C., Lejeune P. Local pH variation as an initial step in bacterial surface-sensing and biofilm formation. *Mater. Sci. and Eng.: C*. 2008; 28(5-6): 896-900.

47. Sampedro I., Hill J.E., Parales R.E., Krell T. Pseudomonas chemotaxis. *FEMS Microbiol. Rev*. 2015; 39(1): 17-46.

48. Jerez C.A. Chemotactic transduction in biominer microorganisms. *Hydrometallurgy*. 2001; 59(2-3): 347-356.

49. Li Y., Mu B. Progress in chemotaxis of bacteria. *Chinese J. Appl. and Environm. Biol*. 2006; 12(1): 135-139.

50. Muskavitch Ma., Kort En., Springer Ms., Goy Mf., Adler J. Attraction by repellents: An error in sensory information processing by bacterial mutants. *Science*. 1978; 201(4350): 63-65.

G., Camilleri P. Structure and antimicrobial activity of new bile acid-based gemini surfactants // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 (Phys. Org. Chem.)*. 2000. Iss. 7. P. 1302–1306.

52. Tan H., Xiao H. Synthesis and antimicrobial characterization of novel L-lysine gemini surfactants pended with reactive groups // *Tetrahedron Lett.* 2008. V. 49. Iss. 11. P. 1759–1761.

53. Caillier L., Taffin de Givenchy E., Levy R., Vandenberghe Y., Geribaldi S., Guittard F. Polymerizable semi-fluorinated gemini surfactants designed for antimicrobial materials // *J. Colloid and Interface Sci.* 2009. V. 332. Iss. 1. P. 201–207.

54. Chernyavskaya M.A., Stefanovich V.V., Sergeeva I.A., Belova A.S. Antimicrobial and surface-active properties of cationic surfactants based on chloroalkanes and alkylbenzenes // *Pharm. Chem. J.* 1984. V. 18. Iss. 11. P. 784–787.

55. Passet B.V., Golubyatnikova A.A., Enina N.V., Nekrasov S.V., Mordvinova E.T. Relationship of structure to antimicrobial activity in anionic surfactants // *Pharm. Chem. J.* 1985. V. 19. Iss. 11. P. 797–802.

56. Ergashev M.S., Makhsumov A.G., Il'khamdzhanov P. Synthesis and antimicrobial activity of cationic aminoacetylene fatty acid ester surfactants // *Pharm. Chem. J.* 1987. V. 21. Iss. 7. P. 510–512.

57. Aminov S.N., Tanaeva Z.F., Korneva L.E., Savitskaya L.A., Kim V. Synthesis, antimicrobial, and surfactant activity of octameric cyclic esters of alkylphosphonic acids // *Pharm. Chem. J.* 1987. V. 21. Iss. 11. P. 785–788.

58. Kumar R.S., Arunachalam S., Periasamy V.S., Preethy C. P., Riyasdeen A., Akbarsha M.A. Surfactant-cobalt(III) complexes: synthesis, critical micelle concentration (CMC) determination, DNA binding, antimicrobial and cytotoxicity studies // *J. Inorg. Biochem.* 2009. V. 103. Iss. 1. P. 117–127.

59. Murguía M.C., Cristaldi M.D., Grau R.J., Porto A., Conza J.D. Synthesis, surface-active properties, and antimicrobial activities of new neutral and cationic trimeric surfactants // *J. Surfactants and Detergents.* 2008. V. 11. Iss. 1. P. 41–48.

60. Miao Z., Zhang X., Zhang L., Wang Z., Li Y., Wang Y. Antimicrobial study of symmetrical gemini cationic surfactant based on N-hexadecyldimethylamine // *Key Eng. Mater.* 2014. V. 575-576. P. 245–248.

61. Nigmatullin R., Konovalova V., Gao F. Towards antimicrobial polymer materials: a new niche for clay/polymer nanocomposites // *Encyclopedia of Polymer Composites: Properties, Performance and Applications.* Nova Science Publ., 2011. P. 567–592.

62. Tsuneda S., Aikawa H., Hayashi H., Yuasa A., Hirata A. Extracellular polymeric substances responsible for bacterial adhesion onto solid surface // *FEMS Microbiol. Lett.* 2003. V. 223. Iss. 2. P. 287–292.

51. Ronsin G., Kirby A.J., Rittenhouse S., Woodnutt G., Camilleri P. Structure and antimicrobial activity of new bile acid-based gemini surfactants. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 (Phys. Org. Chem.)*. 2000; (7): 1302-1306.

52. Tan H., Xiao H. Synthesis and antimicrobial characterization of novel L-lysine gemini surfactants pended with reactive groups. *Tetrahedron Lett.* 2008; 49(11): 1759-1761.

53. Caillier L., Taffin de Givenchy E., Levy R., Vandenberghe Y., Geribaldi S., Guittard F. Polymerizable semi-fluorinated gemini surfactants designed for antimicrobial materials. *J. Colloid and Interface Sci.* 2009; 332(1): 201-207.

54. Chernyavskaya M.A., Stefanovich V.V., Sergeeva I.A., Belova A.S. Antimicrobial and surface-active properties of cationic surfactants based on chloroalkanes and alkylbenzenes. *Pharm. Chem. J.* 1984; 18(11): 784-787.

55. Passet B.V., Golubyatnikova A.A., Enina N.V., Nekrasov S.V., Mordvinova E.T. Relationship of structure to antimicrobial activity in anionic surfactants. *Pharm. Chem. J.* 1985; 19(11): 797-802.

56. Ergashev M.S., Makhsumov A.G., Il'khamdzhanov P. Synthesis and antimicrobial activity of cationic amino acetylene fatty acid ester surfactants. *Pharm. Chem. J.* 1987; 21(7): 510-512.

57. Aminov S.N., Tanaeva Z.F., Korneva L.E., Savitskaya L.A., Kim V. Synthesis, antimicrobial, and surfactant activity of octameric cyclic esters of alkylphosphonic acids. *Pharm. Chem. J.* 1987; 21(11): 785-788.

58. Kumar R.S., Arunachalam S., Periasamy V.S., Preethy C. P., Riyasdeen A., Akbarsha M.A. Surfactant-cobalt(III) complexes: synthesis, critical micelle concentration (CMC) determination, DNA binding, antimicrobial and cytotoxicity studies. *J. Inorg. Biochem.* 2009; 103(1): 117-127.

59. Murguía M.C., Cristaldi M.D., Grau R.J., Porto A., Conza J.D. Synthesis, surface-active properties, and antimicrobial activities of new neutral and cationic trimeric surfactants. *J. Surfactants and Detergents.* 2008; 11(1): 41-48.

60. Miao Z., Zhang X., Zhang L., Wang Z., Li Y., Wang Y. Antimicrobial study of symmetrical gemini cationic surfactant based on N-hexadecyldimethylamine. *Key Eng. Mater.* 2014; (575-576): 245-248.

61. Nigmatullin R., Konovalova V., Gao F. Towards antimicrobial polymer materials: a new niche for clay/polymer nanocomposites. *Encyclopedia of Polymer Composites: Properties, Performance and Applications.* Nova Science Publ., 2011: 567-592.

62. Tsuneda S., Aikawa H., Hayashi H., Yuasa A., Hirata A. Extracellular polymeric substances responsible for bacterial adhesion onto solid surface. *FEMS*

63. Speranza G., Gottardi G., Pederzoli C., Lunelli L., Canteri R., Pasquardini L., Carli E., Lui A., Maniglio D., Brugnara M., Anderle M. Role of chemical interactions in bacterial adhesion to polymer surfaces // *Biomaterials*. 2004. V. 25. Iss. 11. P. 2029–2037.
64. Garrett T.R., Bhakoo M., Zhang Z. Bacterial adhesion and biofilms on surfaces // *Progr. Nat. Sci.* 2008. V.18. Iss. 9. P. 1049–1056.
65. Friedlander R.S., Vlamakisc H., Kimb P., Khanb M., Kolterc R., Aizenberg J. Bacterial flagella explore microscale hummocks and hollows to increase adhesion // *Proceed. Natl. Acad. Sci.* 2013. V. 110 (14). P. 5624–5629.
66. Hsu L.C., Worobo R.W., Moraru C.I., Fang J., Borca-Tasciuc D.A. Effect of micro- and nanoscale topography on the adhesion of bacterial cells to solid surfaces // *Appl. and Environm. Microbiol.* 2013. V. 79. Iss. 8. P. 2703–2712.
67. Taylor R.L., Verran J., Lees G.C., Ward A.J.P. The influence of substratum topography on bacterial adhesion to polymethyl methacrylate // *J. Mater. Sci.: Materials in Medicine*. 1998. V. 9. Iss. 1. P. 17–22.
68. Ma H., Winslow C.J., Logan B.E. Spectral force analysis using atomic force microscopy reveals the importance of surface heterogeneity in bacterial and colloid adhesion to engineered surfaces // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2008. V. 62. Iss. 2. P. 232–237.
69. Zhang X., Levanen E., Wang L. Superhydrophobic surfaces for the reduction of bacterial adhesion // *RSC Adv.* 2013. V. 3. Iss. 30. P. 12003–12020.
70. Crick C.R., Parkin I.P., Ismail S., Pratten J. An investigation into bacterial attachment to an elastomeric superhydrophobic surface prepared via aerosol assisted deposition // *Thin Solid Films*. 2011. V. 519. Iss. 11. P. 3722–3727.
71. Muszanska A.K., Nejadnik M.R., Chen Y., Busscher H.J., Van Der Mei H.C., Norde W., Van Den Heuvel E.R. Bacterial adhesion forces with substratum surfaces and the susceptibility of biofilms to antibiotics // *Antimicrob. Agents and Chemother.* 2012. V. 56. Iss. 9. P. 4961–4964.
72. Chen G., Zhu H. Bacterial adhesion to silica sand as related to Gibbs energy variations // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2005. V. 44. Iss. 1. P. 41–48.
73. Zhao Q. Effect of surface free energy of graded Ni-P-PTFE coatings on bacterial adhesion // *Surf. and Coat. Technol.* 2004. V. 185. Iss. 2-3. P. 199–204.
74. Nill P., Loeffler R., Kern D.P., Goehring N., Peschel A. Studying bacterial adhesion forces: *Staphylococcus aureus* on elastic poly(dimethyl) siloxane substrates // 36th Int. Conf. on Micro & Nano Eng. Genoa, 19–22 September 2010. P. 178.
75. Bayoudh S., Othmane A., Bettaieb F., Bakhrouf A., Ouada H.B., Ponsonnet L. Quantification of the *Microbiol. Lett.* 2003; 223(2): 287–292.
63. Speranza G., Gottardi G., Pederzoli C., Lunelli L., Canteri R., Pasquardini L., Carli E., Lui A., Maniglio D., Brugnara M., Anderle M. Role of chemical interactions in bacterial adhesion to polymer surfaces. *Biomaterials*. 2004; 25(11): 2029–2037.
64. Garrett T.R., Bhakoo M., Zhang Z. Bacterial adhesion and biofilms on surfaces. *Progr. Nat. Sci.* 2008; 18(9): 1049–1056.
65. Friedlander R.S., Vlamakisc H., Kimb P., Khanb M., Kolterc R., Aizenberg J. Bacterial flagella explore microscale hummocks and hollows to increase adhesion. *Proceed. Natl. Acad. Sci.* 2013; 110(14): 5624–5629.
66. Hsu L.C., Worobo R.W., Moraru C.I., Fang J., Borca-Tasciuc D.A. Effect of micro- and nanoscale topography on the adhesion of bacterial cells to solid surfaces. *Appl. and Environm. Microbiol.* 2013; 79(8): 2703–2712.
67. Taylor R.L., Verran J., Lees G.C., Ward A.J.P. The influence of substratum topography on bacterial adhesion to polymethyl methacrylate. *J. Mater. Sci.: Materials in Medicine*. 1998; 9(1): 17–22.
68. Ma H., Winslow C.J., Logan B.E. Spectral force analysis using atomic force microscopy reveals the importance of surface heterogeneity in bacterial and colloid adhesion to engineered surfaces. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2008; 62(2): 232–237.
69. Zhang X., Levanen E., Wang L. Superhydrophobic surfaces for the reduction of bacterial adhesion. *RSC Adv.* 2013; 3(30): 12003–12020.
70. Crick C.R., Parkin I.P., Ismail S., Pratten J. An investigation into bacterial attachment to an elastomeric superhydrophobic surface prepared via aerosol assisted deposition. *Thin Solid Films*. 2011; 519(11): 3722–3727.
71. Muszanska A.K., Nejadnik M.R., Chen Y., Busscher H.J., Van Der Mei H.C., Norde W., Van Den Heuvel E.R. Bacterial adhesion forces with substratum surfaces and the susceptibility of biofilms to antibiotics. *Antimicrob. Agents and Chemother.* 2012; 56(9): 4961–4964.
72. Chen G., Zhu H. Bacterial adhesion to silica sand as related to Gibbs energy variations. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2005; 44(1): 41–48.
73. Zhao Q. Effect of surface free energy of graded Ni-P-PTFE coatings on bacterial adhesion. *Surf. and Coat. Technol.* 2004; 185(2-3): 199–204.
74. Nill P., Loeffler R., Kern D.P., Goehring N., Peschel A. Studying bacterial adhesion forces: *Staphylococcus aureus* on elastic poly(dimethyl) siloxane substrates. 36th Int. Conf. on Micro & Nano Eng. Genoa, 19–22 September 2010. P. 178.
75. Bayoudh S., Othmane A., Bettaieb F., Bakhrouf A., Ouada H.B., Ponsonnet L. Quantification of the adhesion free energy between bacteria and hydrophobic and hydrophilic substrata. *Mater. Sci. and Eng.: C*. 2006;

adhesion free energy between bacteria and hydrophobic and hydrophilic substrata // *Mater. Sci. and Eng.: C*. 2006. V. 26. Iss. 2-3. P. 300–305.

76. Satriano C., Messina G.M.L., Carnazza S., Guglielmino S., Marletta G. Bacterial adhesion onto nanopatterned polymer surfaces // *Mater. Sci. and Eng.: C*. 2006. V. 26. Iss. 5-7. P. 942–946.

77. Boks N.P., Kaper H.J., Norde W., van der Mei H.C., Busscher H.J. Mobile and immobile adhesion of staphylococcal strains to hydrophilic and hydrophobic surfaces // *J. Colloid and Interface Sci.* 2009. V. 331. Iss. 1. P. 60–64.

78. Tsibouklis J., Stone M., Thorpe A.A., Graham P., Peters V., Heerlien R., Smith J.R., Green K.L., Nevell T.G. Preventing bacterial adhesion onto surfaces: the low-surface-energy approach // *Biomaterials*. 1999. V. 20. Iss. 13. P. 1229–1235.

79. Thorpe A.A., Peters V., Smith J.R., Nevell T.G., Tsibouklis J. Poly(methylpropenoxyfluoroalkylsil oxane)s: a class of fluoropolymers capable of inhibiting bacterial adhesion onto surfaces // *J. Fluor. Chem.* 2000. V. 104. Iss. 1. P. 37–45.

80. Yenyol C.O., Tuna A., Yener H., Zeyrek N., Tilki A., Coskuner A. Bacterial colonization of double J stents and bacteriuria frequency // *Int. Urol. and Nephrol.* 2002. V. 34. Iss. 2. P. 199–202.

81. Sohn E.-H., Kim J., Kim B.G., Kang J. I., Chung J.-S., Ahn J., Yoon J., Lee J.-C. Inhibition of bacterial adhesion on wellordered comb-like polymer surfaces // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2010. V. 77. Iss. 2. P. 191–199.

82. Nejadnik M.R., van der Mei H.C., Norde W., Busscher H.J. Bacterial adhesion and growth on a polymer brush-coating // *Biomaterials*. 2008. V. 29. Iss. 30. P. 4117–4121.

83. Ostuni E., Chapman R.G., Liang M.N., Meluleni G., Pier G., Ingber D.E., Whitesides G.M. Self-assembled monolayers that resist the adsorption of proteins and the adhesion of bacterial and mammalian cells // *Langmuir: the ACS J. Surfaces and Colloids*. 2001. V. 17. Iss. 20. P. 6336–6343.

84. Nurioglu A.G., Esteves A.C.C., De With G. Non-toxic, non-biocide-release antifouling coatings based on molecular structure design for marine applications // *J. Mater. Chem. B*. 2015. V. 3. Iss. 32. P. 6547–6570.

85. Ki D.P., Young S.K., Dong K.H., Young H.K., Eun H.B.L., Hwal S., Kyu S.C. Bacterial adhesion on PEG modified polyurethane surfaces // *Biomaterials*. 1998. V. 19. Iss. 7-9. P. 851–859.

86. Bruinsma G.M., van der Mei H.C., Busscher H.J. Bacterial adhesion to surface hydrophilic and hydrophobic contact lenses // *Biomaterials*. 2001. V. 22. Iss. 24. P. 3217–3224.

87. Herrero M., Navarro R., Grohens Y., Reinecke H., Mijangos C. Controlled wet-chemical modification

26(2-3): 300-305.

76. Satriano C., Messina G.M.L., Carnazza S., Guglielmino S., Marletta G. Bacterial adhesion onto nanopatterned polymer surfaces. *Mater. Sci. and Eng.: C*. 2006; 26(5-7): 942-946.

77. Boks N.P., Kaper H.J., Norde W., van der Mei H.C., Busscher H.J. Mobile and immobile adhesion of staphylococcal strains to hydrophilic and hydrophobic surfaces. *J. Colloid and Interface Sci.* 2009; 331(1): 60-64.

78. Tsibouklis J., Stone M., Thorpe A.A., Graham P., Peters V., Heerlien R., Smith J.R., Green K.L., Nevell T.G. Preventing bacterial adhesion onto surfaces: the low-surface-energy approach. *Biomaterials*. 1999; 20(13): 1229-1235.

79. Thorpe A.A., Peters V., Smith J.R., Nevell T.G., Tsibouklis J. Poly(methylpropenoxyfluoroalkylsil oxane)s: a class of fluoropolymers capable of inhibiting bacterial adhesion onto surfaces. *J. Fluor. Chem.* 2000; 104(1): 37-45.

80. Yenyol C.O., Tuna A., Yener H., Zeyrek N., Tilki A., Coskuner A. Bacterial colonization of double J stents and bacteriuria frequency. *Int. Urol. and Nephrol.* 2002; 34(2): 199-202.

81. Sohn E.-H., Kim J., Kim B.G., Kang J. I., Chung J.-S., Ahn J., Yoon J., Lee J.-C. Inhibition of bacterial adhesion on wellordered comb-like polymer surfaces. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2010; 77(2): 191-199.

82. Nejadnik M.R., van der Mei H.C., Norde W., Busscher H.J. Bacterial adhesion and growth on a polymer brush-coating. *Biomaterials*. 2008; 29(30): 4117-4121.

83. Ostuni E., Chapman R.G., Liang M.N., Meluleni G., Pier G., Ingber D.E., Whitesides G.M. Self-assembled monolayers that resist the adsorption of proteins and the adhesion of bacterial and mammalian cells. *Langmuir: the ACS J. Surfaces and Colloids*. 2001; 17(20): 6336-6343.

84. Nurioglu A.G., Esteves A.C.C., De With G. Non-toxic, non-biocide-release antifouling coatings based on molecular structure design for marine applications. *J. Mater. Chem. B*. 2015; 3(32): 6547-6570.

85. Ki D.P., Young S.K., Dong K.H., Young H.K., Eun H.B.L., Hwal S., Kyu S.C. Bacterial adhesion on PEG modified polyurethane surfaces. *Biomaterials*. 1998; 19(7-9): 851-859.

86. Bruinsma G.M., van der Mei H.C., Busscher H.J. Bacterial adhesion to surface hydrophilic and hydrophobic contact lenses. *Biomaterials*. 2001; 22(24): 3217-3224.

87. Herrero M., Navarro R., Grohens Y., Reinecke H., Mijangos C. Controlled wet-chemical modification and bacterial adhesion on PVC-surfaces. *Polym. Degrad. and Stab.* 2006; 91(9): 1915-1918.

and bacterial adhesion on PVC-surfaces // *Polym. Degrad. and Stab.* 2006. V. 91. Iss. 9. P. 1915–1918.

88. Krsko P., Kaplan J.B., Libera M. Spatially controlled bacterial adhesion using surface-patterned poly(ethylene glycol) hydrogels // *Acta Biomater.* 2009. V. 5. Iss. 2. P. 589–596.

89. Saldarriaga Fernandez I.C., van der Mei H.C., Lochhead M.J., Grainger D.W., Busscher H.J. The inhibition of the adhesion of clinically isolated bacterial strains on multi-component cross-linked poly(ethylene glycol)-based polymer coatings // *Biomaterials.* 2007. V. 28. Iss. 28. P. 4105–4112.

90. Lee H.J., Park K.D., Park H.D., Lee W.K., Han D.K., Kim S.H., Kim Y.H. Platelet and bacterial repellence on sulfonated poly(ethylene glycol)-acrylate copolymer surfaces // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.* 2000. V. 18. Iss. 3-4. P. 355–370.

91. Baumgartner J.N., Chang Z.Y., Cooper S.L. Physical property analysis and bacterial adhesion on a series of phosphonated polyurethanes // *Biomaterials.* 1997. V. 18. Iss. 12. P. 831–837.

92. Park J.H., Cho Y.W., Kwon I.C., Jeong S.Y., Bae Y.H. Assessment of PEO/PTMO multiblock copolymer/segmented polyurethane blends as coating materials for urinary catheters: in vitro bacterial adhesion and encrustation behavior // *Biomaterials.* 2002. V. 23. Iss. 19. P. 3991–4000.

93. Karabanova L.V., Sergeeva L.M., Mikhalevska S.V., Meikle S.T., Helias M., Lloyd W. Semi-interpenetrating polymer networks based on polyurethane and poly(vinyl pyrrolidone) obtained by photopolymerization: structure-property relationships and bacterial adhesion // *Polym. Eng. and Sci.* 2004. V. 44. Iss. 5. P. 940–947.

94. Shi L., Ardehali R., Caldwell K.D., Valint P. Mucin coating on polymeric material surfaces to suppress bacterial adhesion // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.* 2000. V. 17. Iss. 4. P. 229–239.

95. Chua P.H., Neoh K.G., Kang E.T., Wang W. Surface functionalization of titanium with hyaluronic acid/chitosan polyelectrolyte multilayers and RGD for promoting osteoblast functions and inhibiting bacterial adhesion // *Biomaterials.* 2008. V. 29. Iss. 10. P. 1412–1421.

96. Cadieux P., Watterson J.D., Denstedt J., Harbottle R.R., Puskas J., Howard J., Gan B.S., Reid G. Potential application of polyisobutylene-polystyrene and a lactobacillus protein to reduce the risk of device-associated urinary tract infections // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.* 2003. V. 28. Iss. 2-3. P. 95–105.

97. DiTizio V., Ferguson G.W., Mittelman M.W., Khoury A.E., Bruce A.W., DiCosmo F. A liposomal hydrogel for the prevention of bacterial adhesion to catheters // *Biomaterials.* 1998. V. 19. Iss. 20. P. 1877–1884.

88. Krsko P., Kaplan J.B., Libera M. Spatially controlled bacterial adhesion using surface-patterned poly(ethylene glycol) hydrogels. *Acta Biomater.* 2009; 5(2): 589-596.

89. Saldarriaga Fernandez I.C., van der Mei H.C., Lochhead M.J., Grainger D.W., Busscher H.J. The inhibition of the adhesion of clinically isolated bacterial strains on multi-component cross-linked poly(ethylene glycol)-based polymer coatings. *Biomaterials.* 2007; 28(28): 4105-4112.

90. Lee H.J., Park K.D., Park H.D., Lee W.K., Han D.K., Kim S.H., Kim Y.H. Platelet and bacterial repellence on sulfonated poly(ethylene glycol)-acrylate copolymer surfaces. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.* 2000; 18(3-4): 355-370.

91. Baumgartner J.N., Chang Z.Y., Cooper S.L. Physical property analysis and bacterial adhesion on a series of phosphonated polyurethanes. *Biomaterials.* 1997; 18(12): 831-837.

92. Park J.H., Cho Y.W., Kwon I.C., Jeong S.Y., Bae Y.H. Assessment of PEO/PTMO multiblock copolymer/segmented polyurethane blends as coating materials for urinary catheters: in vitro bacterial adhesion and encrustation behavior. *Biomaterials.* 2002; 23(19): 3991-4000.

93. Karabanova L.V., Sergeeva L.M., Mikhalevska S.V., Meikle S.T., Helias M., Lloyd W. Semi-interpenetrating polymer networks based on polyurethane and poly(vinyl pyrrolidone) obtained by photopolymerization: structure-property relationships and bacterial adhesion. *Polym. Eng. and Sci.* 2004; 44(5): 940-947.

94. Shi L., Ardehali R., Caldwell K.D., Valint P. Mucin coating on polymeric material surfaces to suppress bacterial adhesion. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.* 2000; 17(4): 229-239.

95. Chua P.H., Neoh K.G., Kang E.T., Wang W. Surface functionalization of titanium with hyaluronic acid/chitosan polyelectrolyte multilayers and RGD for promoting osteoblast functions and inhibiting bacterial adhesion. *Biomaterials.* 2008; 29(10): 1412-1421.

96. Cadieux P., Watterson J.D., Denstedt J., Harbottle R.R., Puskas J., Howard J., Gan B.S., Reid G. Potential application of polyisobutylene-polystyrene and a lactobacillus protein to reduce the risk of device-associated urinary tract infections. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.* 2003; 28(2-3): 95-105.

97. DiTizio V., Ferguson G.W., Mittelman M.W., Khoury A.E., Bruce A.W., DiCosmo F. A liposomal hydrogel for the prevention of bacterial adhesion to catheters. *Biomaterials.* 1998; 19(20): 1877-1884.

98. Arciola C.R., Cenni E., Pizzoferrato A., Maltarello M.C. Disposable contact lenses and bacterial adhesion. In vitro comparison between ionic/high-water-content and non-ionic/low-water-content lenses.

98. Arciola C.R., Cenni E., Pizzoferrato A., Maltarello M.C. Disposable contact lenses and bacterial adhesion. In vitro comparison between ionic/high-water-content and non-ionic/low-water-content lenses // *Biomaterials*. 1995. V. 16. Iss. 9. P. 685–690.
99. Wei J., Ravn D.B., Gram L., Kingshott P. Stainless steel modified with poly(ethylene glycol) can prevent protein adsorption but not bacterial adhesion // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2003. V. 32. Iss. 4. P. 275–291.
100. Kiil S., Dam-Johansen K., Weinell C.E., Pedersen M.S. Seawater-soluble pigments and their potential use in self-polishing antifouling paints: simulation-based screening tool // *Progr. Org. Coat.* 2002. V. 45. Iss. 4. P. 423–434.
101. Monfared H., Sharif F. Design guidelines for development of tin-free antifouling self-polishing coatings using simulation // *Progr. Org. Coat.* 2008. V. 63. Iss. 1. P. 79–86.
102. Yebra D.M., Kiil S., Dam-Johansen K. Antifouling technology – past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings // *Progr. Org. Coat.* 2004. V. 50. Iss. 2. P. 75–104.
103. Samui A.B., Chavan J.G., Hande V.R. Study on film forming organo-copper polymer // *Progr. Org. Coat.* 2006. V. 57. Iss. 4. P. 301–306.
104. Ananda Kumar S., Sasikumar A. Studies on novel silicone/phosphorus/sulphur containing nano-hybrid epoxy anticorrosive and antifouling coatings // *Progr. Org. Coat.* 2010. V. 68. Iss. 3. P. 189–200.
105. Joyce T.J., Grigg H., Langton D.J., Nargol A.V.F. Quantification of self-polishing in vivo from explanted metal-on-metal total hip replacements // *Tribol. Int.* 2011. V. 44. Iss. 5. P. 513–516.
106. De La Rosa V.R. Poly(2-oxazoline)s as materials for biomedical applications // *J. Mater. Sci.: Materials in Medicine*. 2014. V. 25. Iss. 5. P. 1211–1225.
107. Valkirs A.O., Seligman P.F., Haslbeck E., Caso J.S. Measurement of copper release rates from antifouling paint under laboratory and in situ conditions: implications for loading estimation to marine water bodies // *Marine Pollut. Bull.* 2003. V. 46. Iss. 6. P. 763–779.
108. Camail M., Humbert M., Margaillan A., Riondel A., Vernet J.L. New acrylic titanium polymers: 1. Synthesis and characterisation of new titanium trialkoxide methacrylate monomers prepared via the esterification of methacrylic acid by titanium tetraalkoxides // *Polymer*. 1998. V. 39. Iss. 25. P. 6525–6531.
109. Camail M., Humbert M., Margaillan A., Vernet J.L. New acrylic titanium polymers: 2. Synthesis and characterization of organotitanium polymers // *Polymer*. 1998. V. 39. Iss. 25. P. 6533–6539.
110. Li J., Liu Y., Jiang Z., Ma K., Ren X., Huang T.-S. Antimicrobial cellulose modified with nanotitania and cyclic n-halamine. *Ind. and Eng. Chem. Res.* 2014; 53(33): 13058-13064.
111. Yonehara Y., Yamashita H., Kawamura C., Itoh K. A new antifouling paint based on a zinc acrylate *Biomaterials*. 1995; 16(9): 685-690.
99. Wei J., Ravn D.B., Gram L., Kingshott P. Stainless steel modified with poly(ethylene glycol) can prevent protein adsorption but not bacterial adhesion. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2003; 32(4): 275-291.
100. Kiil S., Dam-Johansen K., Weinell C.E., Pedersen M.S. Seawater-soluble pigments and their potential use in self-polishing antifouling paints: simulation-based screening tool. *Progr. Org. Coat.* 2002; 45(4): 423-434.
101. Monfared H., Sharif F. Design guidelines for development of tin-free antifouling self-polishing coatings using simulation. *Progr. Org. Coat.* 2008; 63(1): 79-86.
102. Yebra D.M., Kiil S., Dam-Johansen K. Antifouling technology – past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings. *Progr. Org. Coat.* 2004; 50(2): 75-104.
103. Samui A.B., Chavan J.G., Hande V.R. Study on film forming organo-copper polymer. *Progr. Org. Coat.* 2006; 57(4): 301-306.
104. Ananda Kumar S., Sasikumar A. Studies on novel silicone/phosphorus/sulphur containing nano-hybrid epoxy anticorrosive and antifouling coatings. *Progr. Org. Coat.* 2010; 68(3): 189-200.
105. Joyce T.J., Grigg H., Langton D.J., Nargol A.V.F. Quantification of self-polishing in vivo from explanted metal-on-metal total hip replacements. *Tribol. Int.* 2011; 44(5): 513-516.
106. De La Rosa V.R. Poly(2-oxazoline)s as materials for biomedical applications. *J. Mater. Sci.: Materials in Medicine*. 2014; 25(5): 1211-1225.
107. Valkirs A.O., Seligman P.F., Haslbeck E., Caso J.S. Measurement of copper release rates from antifouling paint under laboratory and in situ conditions: implications for loading estimation to marine water bodies. *Marine Pollut. Bull.* 2003; 46(6): 763-779.
108. Camail M., Humbert M., Margaillan A., Riondel A., Vernet J.L. New acrylic titanium polymers: 1. Synthesis and characterization of new titanium trialkoxide methacrylate monomers prepared via the esterification of methacrylic acid by titanium tetraalkoxides. *Polymer*. 1998; 39(25): 6525-6531.
109. Camail M., Humbert M., Margaillan A., Vernet J.L. New acrylic titanium polymers: 2. Synthesis and characterization of organotitanium polymers. *Polymer*. 1998; 39(25): 6533-6539.
110. Li J., Liu Y., Jiang Z., Ma K., Ren X., Huang T.-S. Antimicrobial cellulose modified with nanotitania and cyclic n-halamine. *Ind. and Eng. Chem. Res.* 2014; 53(33): 13058-13064.
111. Yonehara Y., Yamashita H., Kawamura C., Itoh K. A new antifouling paint based on a zinc acrylate

110. Li J., Liu Y., Jiang Z., Ma K., Ren X., Huang T.-S. Antimicrobial cellulose modified with nanotitania and cyclic n-halamine // *Ind. and Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. Iss. 33. P. 13058–13064.
111. Yonehara Y., Yamashita H., Kawamura C., Itoh K. A new antifouling paint based on a zinc acrylate copolymer // *Progr. Org. Coat.* 2001. V. 42. Iss. 3-4. P. 150–158.
112. Mirabedini S.M., Pazoki S., Esfandeh M., Mohseni M., Akbari Z. Comparison of drag characteristics of self-polishing co-polymers and silicone foul release coatings: a study of wettability and surface roughness // *Progr. Org. Coat.* 2006. V. 57. Iss. 4. P. 421–429.
113. Bakhshi H., Yeganeh H., Yari A., Nezhad S.K. Castor oil-based polyurethane coatings containing benzyl triethanol ammonium chloride: synthesis, characterization, and biological properties // *J. Mater. Sci.* 2014. V. 49. Iss. 15. P. 5365–5377.
114. Coma V., Freire V., Silvestre A.J.D. Recent advances on the development of antibacterial polysaccharide-based materials / In: *Polysaccharides: Bioactivity and Biotechnology. Springer Int. Publ.*, 2015. P. 1751–1803.
115. Yebra D.M., Kiil S., Weinell C.E., Dam-Johansen K. Effects of marine microbial biofilms on the biocide release rate from antifouling paints-a model-based analysis // *Progr. Org. Coat.* 2006. V. 57. Iss. 1. P. 56–66.
116. Evans S.M., Nicholson G.J. The use of imposex to assess tributyltin contamination in coastal waters and open seas // *The Science of the Total Environment*. 2000. V. 258. Iss. 1-2. P. 73–80.
117. Michel P., Averty B., Andral B., Chiffolleau J.F., Galgani F. Tributyltin along the coasts of corsica (western mediterranean): a persistent problem // *Marine Pollut. Bull.* 2001. V. 42. Iss. 11. P. 1128–1132.
118. Birchenough A.C., Barnes N., Evans S.M., Hinz H., Kronke I., Moss C. A review and assessment of tributyltin contamination in the North Sea, based on surveys of butyltin tissue burdens and imposex/intersex in four species of neogastropods // *Marine Pollut. Bull.* 2002. V. 44. Iss. 6. P. 534–543.
119. *Biomedical polymers* / ed. M. Jenkins. Cambridge: Woodhead Publ., 2007. 236 p.
120. Bieser A.M., Thomann Y., Tiller J.C. Contact-active antimicrobial and potentially self-polishing coatings based on cellulose // *Macromol. Biosci.* 2011. V. 11. Iss. 1. P. 111–121.
- copolymer. *Progr. Org. Coat.* 2001; 42(3-4): 150-158.
112. Mirabedini S.M., Pazoki S., Esfandeh M., Mohseni M., Akbari Z. Comparison of drag characteristics of self-polishing co-polymers and silicone foul release coatings: a study of wettability and surface roughness. *Progr. Org. Coat.* 2006; 57(4): 421-429.
113. Bakhshi H., Yeganeh H., Yari A., Nezhad S.K. Castor oil-based polyurethane coatings containing benzyl triethanol ammonium chloride: synthesis, characterization, and biological properties. *J. Mater. Sci.* 2014; 49(15): 5365-5377.
114. Coma V., Freire V., Silvestre A.J.D. Recent advances on the development of antibacterial polysaccharide-based materials. In: *Polysaccharides: Bioactivity and Biotechnology. Springer Int. Publ.*, 2015: 1751-1803.
115. Yebra D.M., Kiil S., Weinell C.E., Dam-Johansen K. Effects of marine microbial biofilms on the biocide release rate from antifouling paints-a model-based analysis. *Progr. Org. Coat.* 2006; 57(1): 56-66.
116. Evans S.M., Nicholson G.J. The use of imposex to assess tributyltin contamination in coastal waters and open seas. *The Science of the Total Environment*. 2000; 258(1-2): 73-80.
117. Michel P., Averty B., Andral B., Chiffolleau J.F., Galgani F. Tributyltin along the coasts of corsica (western mediterranean): a persistent problem. *Marine Pollut. Bull.* 2001; 42(11): 1128-1132.
118. Birchenough A.C., Barnes N., Evans S.M., Hinz H., Kronke I., Moss C. A review and assessment of tributyltin contamination in the North Sea, based on surveys of butyltin tissue burdens and imposex/intersex in four species of neogastropods. *Marine Pollut. Bull.* 2002; 44(6): 534-543.
119. *Biomedical polymers* / ed. M. Jenkins. Cambridge: Woodhead Publ., 2007. 236 p.
120. Bieser A.M., Thomann Y., Tiller J.C. Contact-active antimicrobial and potentially self-polishing coatings based on cellulose. *Macromol. Biosci.* 2011; 11(1): 111-121.

Об авторах:

Люсова Людмила Ромуальдовна, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, просп. Вернадского, д. 86).

Ильин Андрей Александрович, кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, просп. Вернадского, д. 86).

Шибряева Людмила Сергеевна, доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник ФГБНУ «Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук» (119334, Россия, Москва, ул. Косыгина, д. 4); ведущий научный сотрудник ФГБНУ «Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ» (109428, Россия, Москва, 1-й Институтский проезд, д. 5).

About the authors:

Lyudmila R. Lyusova, D.Sc. (Engineering), Professor, Head of the F.F. Koshelev Chair of Chemistry and Technology of Elastomers Processing, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia).

Andrey A. Ilyin, Ph.D. (Engineering), Senior Lecturer of the F.F. Koshelev Chair of Chemistry and Technology of Elastomers Processing, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia).

Lyudmila S. Shibryaeva, D.Sc. (Chemistry), Professor, Leading Researcher of the N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics of the Russian Academy of Sciences (4, Kosygin St., Moscow 119334, Russia); Leading Researcher of the Federal Scientific Agroengineering Center VIM (5, 1st Institutskiy driveway, Moscow 109428, Russia).

Для цитирования: Люсова Л.Р., Ильин А.А., Шибряева Л.С. Способы борьбы с биопленками на поверхности полимерных материалов // Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies. 2018. Т. 13. № 6. С. 5–27. DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-6-5-27

For citation: Lyusova L.R., Ilyin A.A., Shibryaeva L.S. Methods of preventing biofilms formation on the surfaces of polymer materials. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2018; 13(6): 5-27. (in Russ.). DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-6-5-27

ГИДРОФОБНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛАХ

О.В. Баранов^{1,@}, Л.Г. Комарова¹, А.В. Рушевская², В.И. Гомзяк³

¹Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), Москва 119991, Россия

²Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина, Москва 117997, Россия

³МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119454, Россия

@Автор для переписки, e-mail: lab-hetcp@mail.ru

Гидролитической конденсацией октилтриэтоксисилана в растворе этанола при температуре кипения в течение 6 ч синтезирован и охарактеризован методами ЯМР- и ИК-спектроскопии новый гидрофобизатор – тетра(этокси)ди(октил)дисилоксан (ТЭДОДС). На основе этого соединения в мягких условиях путем прямой химической модификации поверхности целлюлозных материалов (тканей различного состава) получены гидрофобные покрытия. Образование модифицированного слоя на поверхности материалов происходит за счет взаимодействия этокси-групп модификатора и гидроксильных групп целлюлозы, с последующей термообработкой для фиксации его на поверхности материалов. Определены оптимальные условия получения покрытий, 8% привеса ТЭДОДС с максимальной гидрофобностью, со значением краевого угла смачивания 135°. Изучены свойства модифицированных целлюлозных материалов (гидрофобность, влагопоглощение и т. п.). Показана эффективность использования тетра(этокси)ди(октил)дисилоксана в качестве гидрофобизатора при его содержании от 1% и относительно малой толщине покрытия – от 2 мкм. Установлено, что гидрофобные покрытия на поверхности целлюлозных материалов незначительно влияют на влаго- и воздухопроницаемость исходных тканей.

Ключевые слова: гидрофобные покрытия, краевой угол смачивания, целлюлозные материалы, влагопоглощение, кремнийорганические соединения.

HYDROPHOBIC COATINGS ON CELLULOSE MATERIALS

O.V. Baranov^{1,@}, L.G. Komarova¹, A.V. Rushevskaya², V.I. Gomzayk³

¹A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences (INEOS RAS), Moscow 119991, Russia

²A.N. Kosygin Russian State University, Moscow 117997, Russia

³MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

@Corresponding author e-mail: lab-hetcp@mail.ru

A new hydrophobizator – tetra(ethoxy)di(octyl)disiloxane (TEDODS) – was synthesized in an ethanol solution at boiling point for 6 hours and characterized by NMR and IR spectroscopy. New hydrophobic coatings based on this compound were obtained under mild conditions by direct chemical modification of the surfaces of the cellulose materials (textile of different composition). The formation of a modified layer on the materials surface occurs due to the interaction of the ethoxy groups of the modifier and the hydroxyl groups of cellulose followed by heat treatment to fix it on the materials surface. The optimal conditions for obtaining the coatings were determined: 8% TEDODS weight gain with maximum hydrophobicity, with a wetting angle of 135°. The properties of the modified cellulose materials were studied (hydrophobicity, moisture absorption, etc.). The efficiency of using tetraethoxydi(octyl)disiloxane as a hydrophobizator when the content from 1% and a relatively small thickness of the coating of 2 microns was shown. It was found that hydrophobic coatings on the surface of cellulosic materials have little effect on moisture absorption and breathability of the original tissue.

Keywords: hydrophobic coatings, contact angle, cellulose materials, moisture absorption, organic siloxane compounds.

Введение

Материалы на основе целлюлозных волокон широко используются в повседневной жизни. Они обладают комплексом ценных свойств, которые необходимы для применения как в быту, так и в специальных отраслях. Это – высокие прочностные характеристики, экологичность, хорошая влаго- и воздухопроницаемость, достаточно высокая тепло- и морозостойкость и др. Однако этих свойств может оказаться недостаточно для использования целлюлозных материалов в ряде областей, таких, как производство современных упаковочных материалов, а также материалов для одежды специального назначения, в том числе непромокаемых, и т. д.

Одним из способов улучшения эксплуатационных характеристик материалов на основе целлюлозных волокон и, таким образом, расширения возможностей их использования является модификация поверхности, что позволяет изменять поверхностные характеристики, создавая микро- и нанослои, при этом не изменяя свойств в массе материала (например, механическую прочность и др.) [1–3]. Важной характеристикой целлюлозных материалов, в том числе тканей, которую можно достичь путем модификации их поверхности, является водо- и маслоотталкивающие свойства, так как именно эти свойства не являются характерными для таких материалов [4–10].

В нашем исследовании модификация материалов на основе целлюлозных волокон проводилась путем создания покрытия на поверхности прямой химической модификацией в мягких условиях с использованием относительно недорогого, доступного и экологичного соединения – тетра(этокси)ди(октил)дисилоксана (ТЭДОДС). Использование этого соединения позволило получить гидрофобные материалы, некоторые свойства которых нами были изучены.

Экспериментальная часть

В работе использовали: октилтриэтоксисилан технический – $C_8H_{17}Si(OC_2H_5)_3$, производство фирмы «Пента Юниор», чистота 98%; АГМ-9 (γ-аминопропилтриэтоксисилан), производство фирмы «Пента 91», предварительно перегнанный при 210–217 °С, чистота 98%; абсолютный этанол (99.5%); текстильные материалы: образец № 1 – ткань хлопковая, бязь (изготовлена на ХБК «Шуйские Ситцы», соответствует ГОСТ 16537-83, состав: 100% хлопок, плотность 145 г/м²); образец № 2 – хлопчатобумажная ткань (производства фирмы «ЕМРА», Швейцария, состав: 20% ацетата целлюлозы и 80% этилцеллюлозы, плотность 100 г/м², волокна линейной плотностью 0.33 текс, удельной поверхностью 4.5 м²/г); образец № 3 – ткань мешочная (мешковина) (производства фирмы «Gamma», Беларусь, соответствует ГОСТ 30090-93, состав: 100% лён, плотность 430±5 г/м²).

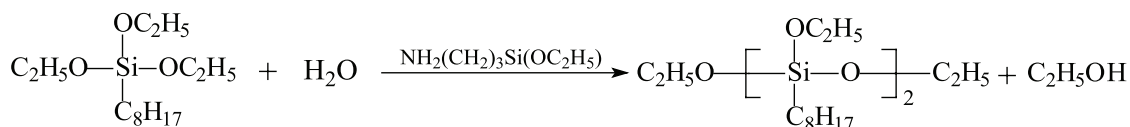
ИК-спектры записывали на ИК-Фурье-спектрометре Vertex 70v (Bruker, Германия). ЯМР-спектры регистрировали на спектрометре Bruker Avance 500 с рабочей частотой 500.13 МГц (Германия). Спектр ЯМР ¹³C записывали в режиме JMODECHO (J-модулированное спиновое эхо), спектр ЯМР ²⁹Si – в режиме IG (inverse gated). Элементный анализ проводили на CHNS-анализаторе Microcube Elementar (Германия).

Краевые углы смачивания (вода) измеряли на тензомере Tracker (Teclis, Франция).

Синтез тетра(этокси)ди(октил)дисилоксана

В круглодонную колбу помещали 50 мл абсолютного этанола, 20 мл (20 г) октилтриэтоксисилана и добавляли 1.17 мл дистиллированной воды и 0.52 мл (0.50 г) АГМ-9. Реакционную смесь кипятили при перемешивании с обратным холодильником, снабженным хлоркальциевой трубкой, в течение 6 ч. Выход 98%; $n_D^{20} = 1.3750$. Найдено для $C_{24}H_{54}Si_2O_5$,

%, С 60.28; Н 11.31; Si 11.29. Вычислено, %: С 59.54; Н 11.05; Si 13.39. ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д., CDCl_3): 0.48 (м, 4Н, $2\text{Si}-\text{CH}_2$); 0.78 (м, 6Н, 2CH_3 октильных заместителей); 1.09 (м, 12Н, 4CH_3 этокси-групп); 1.15 (бр. м, 17Н, $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$); 1.29 (м, 4Н, $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 3.68 (м, 4Н, $2\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2$). ^{13}C -ЯМР-спектр (δ , м.д., CDCl_3): 10.2 (2С, $2\text{Si}-\text{CH}_2$); 13.8 (2С, CH_2-CH_3 октильных групп); 18.0 (4С, CH_3 этокси-групп); 22.5 (2С), 29.1 (4С), 31.8 (2С), 33.0 (2С) – $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$; 22.6 (2С, $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ октильного заместителя); 57.9 (4С, $\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2$ октильных групп). ^{29}Si -ЯМР-спектр (δ , м.д., CDCl_3): -45.3. ИК-спектр ТЭДОДС содержит характерные полосы поглощения в области $2927\text{--}2854\text{ см}^{-1}$, что соответствует колебаниям CH_2 -групп октильного заместителя, а также полосы поглощения в области $1100\text{--}1016\text{ см}^{-1}$, относящиеся к колебаниям $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ -группы.



Далее была исследована возможность использования в качестве гидрофобизатора синтезированного ТЭДОДС. Содержание органосилоксанового покрытия на поверхности модифицируемого материала определяли после смачивания, сушки и термообработки по увеличению массы материала, выраженному в процентах от исходной массы материала. Если при однократном смачива-

Тетра(этокси)ди(октил)дисилоксан использовали для получения органосилоксанового покрытия на поверхности исследуемых материалов без выделения из реакционного раствора, предварительно определив его содержание в растворе.

Формирование органосилоксанового покрытия на поверхности модифицируемых материалов, в данном случае тканей, проводили методом смачивания. Процесс осуществляли смачиванием 3%-ным раствором в этаноле ТЭДОДС. Пропитанный материал сушили на воздухе, после чего проводили закрепление модификатора термообработкой в сушильном шкафу при 110°C в течение 30 мин.

Результаты и их обсуждение

Тетра(этокси)ди(октил)дисилоксан (ТЭДОДС) получали гидролитической конденсацией октилтриэтоксисилана, в соответствии со схемой:

нии, сушке и термообработке целлюлозного материала привес не достигал требуемых значений, то смачивание, сушку и термообработку материала проводили несколько раз и продолжали до тех пор, пока привес не достигал требуемых значений.

Взаимодействие модификатора с целлюлозным материалом можно представить следующей схемой:



В процессе пропитки целлюлозного материала гидрофобизатором и последующего закрепления его на поверхности материала происходит взаимодействие этоксильных групп ТЭДОДС с гидроксильными группами целлюлозы, в результате чего образуется ковалентная связь $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$.

ИК-спектры модифицированного материала содержат характерные полосы поглощения в области $2927\text{--}2854\text{ см}^{-1}$, что соответствует колебаниям CH_2 -групп октильного звена, полосы поглощения в области $1100\text{--}1016\text{ см}^{-1}$, относящиеся к колебаниям $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ и $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$. Подтверждением образования $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ -связи можно считать появление небольшого плеча в области 1090 см^{-1} (см. спектр 2, рис. 1).

Аналогичные результаты были получены японскими авторами в работах по модификации поверхности целлюлозы фторалкилсиланами [2, 3], где с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) было подтверждено образование

связи $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$, которое происходит в результате взаимодействия алкоксигрупп силанов с HO -группами целлюлозы. Это основной механизм модификации, не исключающий возможности роста силоксановой цепи и образования сетки $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$.

В экспериментах по модификации целлюлозных материалов использовали ткани разного типа: хлопковую (образец № 1); хлопчатобумажную (образец № 2) и льняную (образец № 3). Для примера на рис. 2 и 3 показано действие гидрофобизатора на образцах 2 и 3. Если при нанесении капли воды на поверхность необработанной ткани происходит ее полное впитывание, то после модификации нанесенная капля сохраняет свою форму (близкую к сферической) в течение достаточно длительного времени.

Изучена зависимость краевого угла смачивания (воды) модифицированного материала от количества ТЭДОДС, нанесенного на поверхность материала. Эта зависимость представлена на рис. 4.

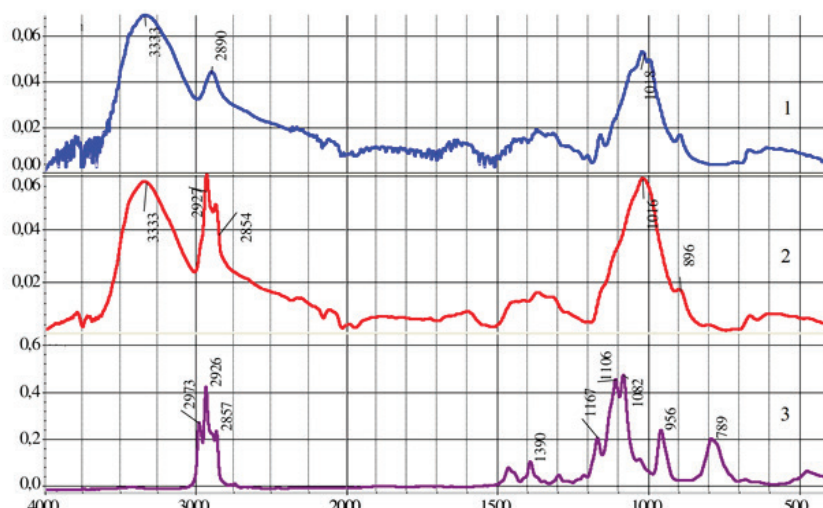


Рис. 1. ИК-спектры: 1 – ткань № 1 необработанная; 2 – ткань № 1, обработанная модификатором; 3 – модификатор тетра(этокси)ди(октил)дисилоксан.

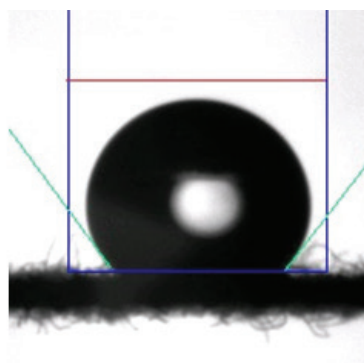


Рис. 2. Фотография хлопчатобумажной ткани № 2 с нанесенными на ее поверхность каплями воды (до и после модификации) и проекция капли на обработанной гидрофобизатором поверхности.

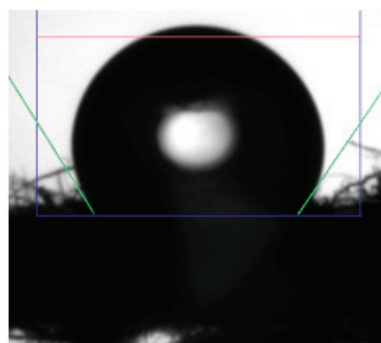


Рис. 3. Фотография льняного материала № 3 с нанесенными на его поверхность каплями воды (до и после модификации) и проекция капли на обработанной гидрофобизатором поверхности.

Из рис. 4 видно, что уже при содержании гидрофобизатора на поверхности материала 1% достигается заметный гидрофобный эффект, дальнейшее увеличение количества гидрофобизатора не столь значительно влияет на величину краевого угла смачивания. При 1%-ном содержании гидрофобизатора толщина привитого слоя составляет всего 1.9 мкм.

В табл. 1 приведены значения краевых углов смачивания для различных образцов тканей при увеличении содержания гидрофобизатора от 1 до 8%.

Следует отметить, что через 3 месяца хранения на воздухе модифицированных материалов, значения краевых углов смачивания водой не меняются. Это является подтверждением сохранения гидрофобных свойств.

Для целлюлозных тканей особенно важно сохранение влаго- и воздухопроницаемости после получения гидрофобных покрытий на их поверхности, поскольку эти свойства являются одним из основных преимуществ целлюлозных волокон перед многими другими материалами.

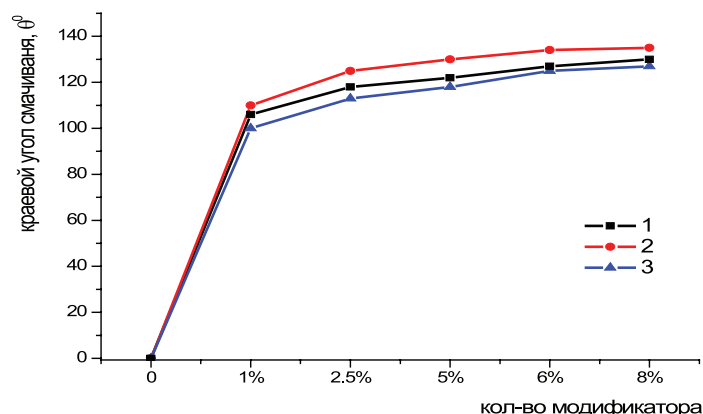


Рис. 4. Зависимость краевого угла смачивания модифицированных текстильных материалов (тканей) от количества модификатора: 1 – хлопковая (№ 1); 2 – хлопчатобумажная (№ 2); 3 – льняная (№ 3).

Таблица 1. Значения краевого угла смачивания (град.) для модифицированных образцов тканей в зависимости от содержания гидрофобизатора

Ткань	Содержание гидрофобизатора			
	0%	1%	6%	8%
Хлопковая (№ 1)	0	106	127	130
Хлопчатобумажная (№ 2)	0	110	134	135
Льняная (№ 3)	0	110	125	127

Чтобы оценить влияние гидрофобизатора на эти характеристики, модифицированные материалы были исследованы на гигроскопичность по методике¹. Результаты этого исследования представлены в табл. 2.

Из данных табл. 2 следует, что в случае хлопковой ткани (образец № 1) гигроскопичность снизилась на 11% (с 5.01 до 4.44%), для хлопчатобумажной ткани (образец № 2) – на 32% (с 20.82 до 14.13%), а в случае льняной мешковины (образец № 3) – на 19.5% (с 11.62 до 9.35%). Воздухопроницаемость, определен-

ная по методике², для модифицированных материалов изменилась незначительно (с 1350 до 1310 дм³/м²·с).

Эти цифры показывают, что модифицированные материалы сохраняют влагопоглощение и воздухопроницаемость, но в результате действия гидрофобизатора эти характеристики уменьшаются. Было показано, что это уменьшение пропорционально содержанию гидрофобизатора в образце, а также зависит от вида и текстуры целлюлозного материала.

Таблица 2. Значения влагопоглощения* для образцов исходных и модифицированных (содержание гидрофобизатора 8%) целлюлозных материалов

Ткань	Исходная ткань	Модифицированная ткань (толщина покрытия, мкм)
Хлопковая (№ 1)	5.01%	4.44% (3.8)
Хлопчатобумажная (№ 2)	20.82%	14.13% (3.6)
Льняная (№ 3)	11.62%	9.35% (4.8)

*Образец ткани выдерживали на воздухе с влажностью 98% при 20 °С в течение 4 ч.

Заключение

На основе нового модификатора – тетра(этокси)-ди(октил)дисилаксана получены гидрофобные покрытия на целлюлозных тканях. Определены условия получения покрытий с максимальной гидрофобно-

стью с краевым углом смачивания от 127° до 135° для исследованных материалов при толщине покрытий от 3.5 до 5 мкм.

Показано, что гидрофобные покрытия на поверхности целлюлозных материалов незначительно влияют на влаго- и воздухопроницаемость исходных тканей.

¹ГОСТ 3816-81. Полотна текстильные. Методы определения гигроскопических и водоотталкивающих свойств. М.: ИПК Издательство стандартов, 1998. 14 с.

²ГОСТ 12088-77. Материалы текстильные и изделия из них. Метод определения воздухопроницаемости. М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. 10 с.

Список литературы:

References:

1. Moloney M.G. Functionalized polymers by chemical surface modification // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008. V. 41. № 17. P. 174006 (9 pp).
2. Kawase T., Sawada H. End-capped fluoroalkyl-functional silanes. Part I: Modification of glass // *J. Adhesion Sci. Technol.* 2002. V. 16. № 8. P. 1103–1120.
3. Kawase T., Sawada H. End-capped fluoroalkyl-functional silanes. Part II: Modification of polymers and possibility of multifunctional silanes // *J. Adhesion Sci. Technol.* 2002. V. 16. № 8. P. 1121–1140.
4. Вольфсон С.И., Гарипов Р.М., Охотина Н.А., Закирова Л.Ю., Ефремова А.А. Барьерные свойства пленок на основе нанокompозитов // *Вестник Казанского технологического университета*. 2013. Т. 16. № 5. С. 128–132.
5. Гараев Р.Р., Софьина С.Ю., Гарипов Р.М., Стоянов О.Н. Многослойная пленка с барьерным слоем на основе Evon // *Вестник Казанского технологического университета*. 2015. Т. 18. № 14. С. 155–158.
6. Терехин В.В. Покрытие на основе сшитого полидиметилсилоксана и наночастиц различной морфологии для придания тканям супергидрофобных свойств // *Тонкие химические технологии*. 2017. Т. 12. № 3. С. 65–72.
7. Armarego W.L.F., Perrin D.D. Purification of laboratory chemicals. Oxford: Batterworth-Heinemann, 2000. 480 p.
8. Родловская Е.Н., Измаилов Б.А., Васнев В.А., Баранов О.В., Ямбулатова О.В., Мишина Е.С. Гидрофобные привитые органосилоксановые покрытия с додецилалкенилсульфидными группами на поверхности волокнистых материалов // *Пластические массы*. 2012. № 3. С. 35–38.
9. Izmailov B.A., Rodlovskaya E.N., Vasnev V.A. Modification of materials surfaces by functional oligoorganosiloxanes // In: Unique properties of polymers and composites: Pure and applied science today and tomorrow. New York: Nova Science Publ., 2012. V. 2. P. 117–121.
10. Войтович В.А., Хряпченкова И.Н. Гидрофобизация строительных конструкций и изделий: учебное пособие. Нижний Новгород: ННГАСУ, 2016. 45 с.

1. Moloney M.G. Functionalized polymers by chemical surface modification. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008; 41(17): 174006 (9 pp).
2. Kawase T., Sawada H. End-capped fluoroalkyl-functional silanes. Part I: Modification of glass. *J. Adhesion Sci. Technol.* 2002; 16(8): 1103–1120.
3. Kawase T., Sawada H. End-capped fluoroalkyl-functional silanes. Part II: Modification of polymers and possibility of multifunctional silanes. *J. Adhesion Sci. Technol.* 2002; 16(8): 1121–1140.
4. Volfson C.I., Garipov R.M., Okhotina N.A., Zakirova L.Yu., Efremova A.A. Barrier properties of films on the base of nanocomposites. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* (Herald of Kazan Technological University). 2013; 16(5): 128–132. (in Russ.)
5. Garayev R.R., Sofina S.Yu., Garipov R.M., Stoyanov O.N. Multilayer film with barrier layer based on Evon. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* (Herald of Kazan Technological University). 2015; 18(14): 155–158. (in Russ.)
6. Terekhin V.V. A coating based on cross-linked polydimethylsiloxane and nanoparticles with different morphologies for superhydrophobic textile fabrication. *Tonkie himicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2017; 12(3): 65–72. (in Russ.)
7. Armarego W.L.F., Perrin D.D. Purification of laboratory chemicals. Oxford: Batterworth-Heinemann, 2000. 480 p.
8. Rodlovskaya E.N., Izmailov B.A., Vasnev V.A., Baranov O.V., Yambulatova O.V., Mishina E.S. Hydrophobic grafted organosiloxane coverings with dodecylalkenyl sulfide groups on surface of fibrous materials. *Plasticheskie massy* (Plastics). 2012; 3: 35–38. (in Russ.)
9. Izmailov B.A., Rodlovskaya E.N., Vasnev V.A. Modification of materials surfaces by functional oligoorganosiloxanes. In: Unique properties of polymers and composites: Pure and applied science today and tomorrow. New York: Nova Science Publ., 2012; 2: 117–121.
10. Voitovich V.A., Khryapchenkova I.N. Hydrophobization of building structures and products. Nizhny Novgorod: NNGASU Publ., 2016. 45 p.

Об авторах:

Баранов Олег Валерьевич, кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории гетероцепных полимеров ФГБУН Института элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН) (119991, Россия, Москва, ул. Вавилова, 28). E-mail: lab-hetcp@mail.ru. ResearcherID: J-7024-2014. IstinaresearcherID (IRID): 49926035.

Комарова Людмила Григорьевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории гетероцепных полимеров ФГБУН Института элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН) (119991, Россия, Москва, ул. Вавилова, 28). E-mail: komarova.ineos@yandex.ru. IstinaresearcherID (IRID): 49932525.

Рушевская Анастасия Владиславна, студент кафедры химии и технологии полимерных материалов и нанокompозитов Института химической технологии и промышленной экологии ФГБОУ ВО «Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина» (РГУ им. А.Н. Косыгина) (117997, Россия, Москва, ул. Садовническая, 33). E-mail: ruschevskaya@yandex.ru.

Гомзяк Виталий Иванович, кандидат химических наук, ассистент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (РТУ МИРЭА) (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: vgomzyak@gmail.com. ResearcherID: E-4518-2017. IstinaResearcherID (IRID): 49931699.

About the authors:

Oleg V. Baranov, Ph.D. (Chemistry), Research Fellow of the Laboratory of Heterochain Polymers, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences (INEOS RAS) (28, Vavilova st., Moscow 119991, Russia). E-mail: lab-hetcp@mail.ru. ResearcherID: J-7024-2014. IstinaResearcherID (IRID): 49926035.

Ludmila G. Komarova, Ph.D. (Chemistry), Senior Research Fellow of the Laboratory of Heterochain Polymers, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences (INEOS RAS) (28, Vavilova st., Moscow 119991, Russia). E-mail: komarova.ineos@yandex.ru. IstinaResearcherID (IRID): 49932525.

Anastasiya V. Rushevskaya, Student of the Chair of Chemistry and Technology of Polymer Materials and Nanocomposites of the Institute of Chemical Technology and Industrial Ecology, A.N. Kosygin Russian State University (33, Sadovnicheskaya st., Moscow 117997, Russia). E-mail: ruschevskaya@yandex.ru.

Vitaliy I. Gomzyak, Ph.D. (Chemistry), Assistant of Professor of the Medvedev Chair of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia). E-mail: vgomzyak@gmail.com. ResearcherID: E-4518-2017. IstinaResearcherID (IRID): 49931699.

Для цитирования: Баранов О.В., Комарова Л.Г., Рушевская А.В., Гомзяк В.И. Гидрофобные покрытия на целлюлозных материалах // Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies. 2018. Т. 13. № 6. С. 28–34. DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-6-28-34

For citation: Baranov O.V., Komarova L.G., Rushevskaya A.V., Gomzyak V.I. Hydrophobic coatings on cellulose materials. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2018; 13(6): 28-34. (in Russ.). DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-6-28-34

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ КАБЕЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С НАПОЛНИТЕЛЕМ-АНТИПИРЕНОМ

А.Ю. Сватиков^{1,@}, И.Д. Симонов-Емельянов²

¹ООО «Адитим», Москва 117342, Россия

²МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119454, Россия

@Автор для переписки, e-mail: anton.svatickov@yandex.ru

В настоящее время безгалогенные кабельные композиции получают все большее распространение в производстве кабельных композиций. Понятие «безгалогенный», или «ноль галогенов», становится символом трудной горючести, малодымности, малой токсичности летучих продуктов горения, отсутствия в летучих продуктах токсичного, коррозионно-активного и раздражающего дыхания газа – хлористого водорода и других галогенводородов. Все больше производителей кабельной продукции начинает уделять внимание проблемам переработки, токсичности и пожарной безопасности. Необходимо отметить, что требования по повышению пожарной безопасности кабельных изделий постоянно ужесточаются, поскольку главной проблемой большинства подобных полимерных материалов является их горючесть, высокое дымообразование и высокая скорость распространения пламени. В связи с этим стоит острый вопрос по увеличению данных характеристик и доведения их до уровня компаундов на основе ПВХ. Основным способом по увеличению огнезащитных характеристик безгалогенных кабельных композиций является ввод в эти композиции минеральных наполнителей-антипиренов. Изучение состава и возможности упаковки данных минеральных наполнителей-антипиренов дает возможность повысить уровень огнезащитных характеристик безгалогенных кабельных композиций.

В работе представлены результаты исследований термостабильности кабельных композиций на основе смесей полиэтилена и сжиленного (ПЭ+СЭВА), содержащих в качестве наполнителя-антипирена кристаллогидрат гидроксида магния. Показано, что кабельные композиции, содержащие кристаллогидрат гидроксида магния, характеризуются более высокой термостойкостью и термостабильностью (примерно в 2 раза) по сравнению с полимерной матрицей на основе ПЭ+СЭВА, что позволяет их перерабатывать при высоких температурах (более 200 °C) методами экструзии и литья под давлением.

Ключевые слова: полиэтилен, сжиленный, полимерные композиты, антипирен, кристаллогидраты металлов, гидроксид магния, термогравиметрический анализ.

THE THERMAL STABILITY OF POLYMER CABLE COMPOUNDS WITH A FLAME-RETARDING FILLER

A.Yu. Svatikov^{1,@}, I.D. Simonov-Emelyanov²

¹LLC «Aditim», Moscow 117342, Russia

²MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

@Corresponding author e-mail: anton.svatickov@yandex.ru

Currently, halogen-free cable compositions are becoming increasingly common in the manufacture of cable compositions. The concept of halogen-free or “zero halogen” becomes a symbol of fire resistance, low-smoke characteristics, low toxicity of volatile products of combustion, the absence of the toxic, corrosive and irritating gas – hydrogen chloride – and other hydrogen halides in the volatile products. More and more manufacturers of cable products are beginning to pay increasing attention to the problems of processing, toxicity and fire safety. It should be noted that the requirements for improving the fire safety of cable products are constantly becoming tougher, since the main problem of most of these polymeric materials is their flammability, high smoke generation and high flame spread rate. In this regard, there is a burning question to increase these characteristics and bring them to the level of compounds based on PVC. The main way to increase the flame-retardant characteristics of halogen-free cable compositions is to introduce mineral fire retardants into these compositions. The study of the composition and packaging of these mineral fillers-flame retardants makes it possible to increase the level of flame-retardant characteristics of halogen-free cable compositions.

The paper presents the results of studies on the thermal stability of cable compositions based on PE + EVA mixtures containing magnesium hydroxide crystalline hydrate as a filler-flame retardant. It is shown that cable compositions containing magnesium hydroxide crystal hydrate are characterized by higher heat resistance and thermal stability (~ 2-fold) compared to a polymeric matrix based on PE + SEVA. This allows to process them at high temperatures (more than 200°C) by extrusion and pressure casting.

Keywords: polyethylene, ethylene-vinyl acetate copolymer, polymer compositions, fire retardant, crystal hydrates of metals, magnesium hydroxide, thermogravimetric analysis.

Введение

Снижение горючести полимерных материалов является одной из приоритетных задач полимерного материаловедения. Опасными являются не только распространение пламени и повышение температуры при горении полимерных материалов и, как результат, разрушение конструкций и изделий, но и выделение токсичных продуктов горения, что часто является основной причиной летального исхода.

Анализ физико-химических закономерностей процесса горения полимеров показал, что для снижения их горючести можно использовать вещества различной химической природы (антипирены), которые работают по следующим основным механизмам [1–4]:

- первый – термическое разложение с образованием жидких и газообразных продуктов (например, воды, галогеноводородов – HCl, HBr и др.), которые снижают температуру пламени при испарении и подавляют химические радикальные реакции в газовой фазе и процесс горения;
- второй – связан с увеличением коксового остатка материала при разложении и горении;
- третий – основан на разбавлении полимера и газообразных продуктов горения и отводе тепла за счет эндотермических реакций.

В настоящее время требования к пожарной безопасности кабелей с полимерной изоляцией диктуют новые правила, а именно: отсутствие выделения коррозионно-активных газов (хлористого водорода и др.). В связи с этим возрастает спрос на безгалогеновые (полиолефиновые) компаунды с антипиренами, не содержащими галогены. К этому классу

антипиренов для полимерных материалов относятся кристаллогидраты оксидов и гидроксидов металлов. Для достижения огнезащитных свойств полиолефиновых материалов обычно требуется введение в полимерные композиционные материалы (ПКМ) более 45% об. антипиренов-кристаллогидратов.

В условиях горения полимерных материалов при введении антипиренов – кристаллогидратов гидроксидов и оксидов металлов Al, Mg и Ca наблюдается их разложение при высоких температурах, увеличение содержания в газовой фазе паров воды и образование коксового остатка. Например, содержащие кристаллизационную воду кристаллогидраты, такие, как $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, при температурах горения полимеров выделяют воду, что сопровождается поглощением тепла и образованием парогазофазного облака. Это приводит к снижению температуры в зоне горения и подавлению пламени при горении [5].

Строение кристаллогидратов хорошо изучено, показано наличие различных форм кристаллизационной воды в некоторых кристаллогидратах, процессы выделения кристаллизационной воды при высоких температурах достаточно полно описаны в работе [6].

Наличие разных форм воды в кристаллогидратах оксидов и гидроксидов металлов приводит к ступенчатому процессу ее выделения при нагревании. Общее содержание воды в кристаллогидратах уменьшается в ряду: $\text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Температурный интервал разложения кристаллогидрата зависит от его природы и количества в нем молекул кристаллизационной воды (рис. 1) [6].

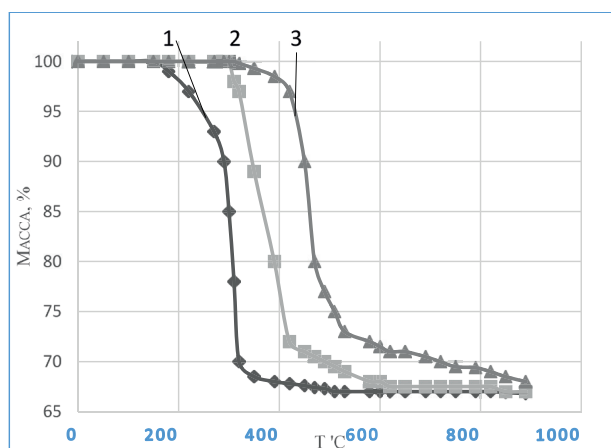


Рис. 1. Термогравиметрические кривые разложения кристаллогидратов металлов [6]:
1 – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 2 – $\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$; 3 – $\text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Термическое разложение гидроксидов металлов с выделением воды сопровождается поглощением тепла, $\Delta H > 0$ (эндотермическая реакция).

В табл. 1 приведены характеристики процесса разложения кристаллогидратов оксидов металлов [7; с. 169–170].

Таблица 1. Основные характеристики термического разложения кристаллогидратов

Характеристики	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O}$
Температура начала разложения, °C	190	320	430
Температура эндотермического пика, °C	270	420	530
Температура полного разложения, °C	320	500	560
Температурный интервал разложения, °C	130	160	130
Коксовый остаток, масс. %	67	67	71

Экспериментальная часть

В качестве полимеров матрицы использовали полиэтилен высокого давления марки ПЭВД 10803-020 (ГОСТ 16337-77/3) («Каустик», Россия) и Сэвилен марки 11708-210 с содержанием винилацетата 26–30% масс. («Нефтехим-сэвилен», Россия).

В работе исследовали две полимерные композиции (АПК-1 и АПК-2) для получения кабельной изоляции на основе смеси полимеров ПЭВД+Сэвилен с наполнителем-антипиреном $\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

В составы композиций АПК-1 и АПК-2 вводили наполнитель-антипирен на основе $\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ марки Фрамитекс 10-97 К1 (ТУ 2133-011-40705684-2005), модифицированный стеариновой кислотой (АПК-1), и Фрамитекс 10-97 В1 (ТУ 2133-011-40705684-2005), модифицированный винилсиланом (АПК-2), (ЗАО «Геоком», Россия).

Наполнитель-антипирен на основе $\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ марки Фрамитекс 10-97 имеет следующий химический состав (% масс.): $\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 98.48; SiO_2 – 1.30; Fe_2O_3 – 0.22. Его основные характеристики приведены в табл. 2.

Следует отметить, что кристаллогидрат $\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ имеет наиболее широкий температурный интервал разложения (160 °C) и достаточно высокую температуру начала разложения (320 °C), что позволяет использовать его в качестве эффективного наполнителя-антипирена при получении ПКМ, причем в интервале температур переработки полимеров в изделия не происходит деструкции полимера-матрицы [8]. Так, для полиэтилена (ПЭ) температура начала разложения составляет 290 °C, а для сэвилена (СЭВА) – 320 °C. Кроме того, такие показатели, как белизна, низкая абразивность и регулируемая дисперсность дают неоспоримое преимущество кристаллогидратам $\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ перед $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Широко используемый при создании полимерных композиций кристаллогидрат $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с температурой начала разложения 190 °C имеет существенные ограничения по температурам переработки ПКМ с более высокой температурой термостабильности полимера-матрицы [9–11].

В нашей работе представлены данные по результатам термогравиметрического анализа и определения времени термостабильности кабельных композиций на основе смесей ПЭ+СЭВА, содержащих в качестве наполнителя-антипирена $\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ разных марок.

Таблица 2. Характеристики Фрамитекса 10-97

№ п/п	Характеристика	Фрамитекс 10-97
1	Гранулометрический состав:	
	остаток на сите 45 микрон (ISO 787/7), %	0.8–1.0
	максимальный размер частиц ($d_{98\%}$), мкм	74.1–80
	средний размер частиц ($d_{50\%}$), мкм	9.1–11
2	Белизна:	
	яркость по DIN 53163 (C/2 °), %	90
	белизна CIELab (C/2 °), %	96
3	Массовая доля воды и летучих веществ, % (на заводе)	0.11–0.24
4	pH водной суспензии	9.9
5	Твердость по шкале Мооса	2

Композиции АПК-1 и АПК-2 получали на смесителе «Брабендер» с объемом рабочей камеры 50 см³ при температуре смешения 190 °C, скорости вращения ротора 50 об./мин в течение 4 мин. Готовые

композиции измельчали на лабораторной роторной дробилке.

Составы полимерных композиций для кабельной изоляции приведены в табл. 4.

Время термостабильности образцов композиций ПЭ+СЭВА, АПК-1 и АПК-2 определяли на приборе ИИРТ при разных температурах [12–14]. За время

термостабильности (τ_t) композиций принимали время, в течение которого значения массы вытекающего экструдата при заданной температуре эксперимента изменялось не более, чем на 15%.

Термогравиметрические кривые получали на приборе Sigma Aldrich (США) при скорости нагрева 10 град./мин [15, 16].

Таблица 4. Рецепт полимерных композиций АПК-1 и АПК-2 для кабельной изоляции

№ п/п	Компонент	АПК-1, % об.	АПК-2, % об.
1	Полимерная матрица (полиэтилен + сэвилен)	44.64	42.63
2	Стабилизатор	0.36	0.35
3	Мел, CaCO_3	3.63	8.77
4	Стеарат кальция	0.36	0.35
5	Фрамитекс 10-97 К1	51.00	-
6	Фрамитекс 10-97 В1	-	47.90

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены зависимости массы экструдата композиций ПЭ+СЭВА и АПК-1 от времени прогрева при разных температурах (для АПК-2 данные не приведены).

По данным термостабильности при разных температурах были построены полные кривые термостабильности композиций ПЭ+СЭВА, АПК-1 и АПК-2 (рис. 3).

Термостабильность композиций на основе смеси ПЭ+СЭВА, АПК-1 и АПК-2 снижается с повышением температуры, и в области 230 °С она составляет от 8 до 19 мин. При этом введение наполнителя-антипирена в смесь ПЭ+СЭВА приводит к повышению времени термостабильности примерно в 2 раза.

При переработке полимерных композиций методом экструзии и литья под давлением время

термостабильности должно составлять не менее 10 мин ($\tau_t > 10$ мин). Композиции АПК-1 и АПК-2 удовлетворяют данным требованиям и могут перерабатываться в интервале температур 190–220 °С без термодеструкции.

О термоокислительной деструкции полимерных композиций, как правило, судят по данным термогравиметрии.

Термогравиметрические кривые полимерных композиций АПК-1, АПК-2, а также полимерной матрицы ПЭ+СЭВА, ее составляющих и кристаллогидрата $\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ представлены на рис. 4.

В ходе анализа для композиции АПК-1, в которой содержание антипирена Фрамитекс 10-97 К1 (ТУ 2133-011-40705684-2005) составляет $\phi_n = 0.51$ об. долей, общая потеря массы после термического воздействия составляет ~80%, а для композиции АПК-2, в которой содержание антипирена Фрамитекс 10-97 В1

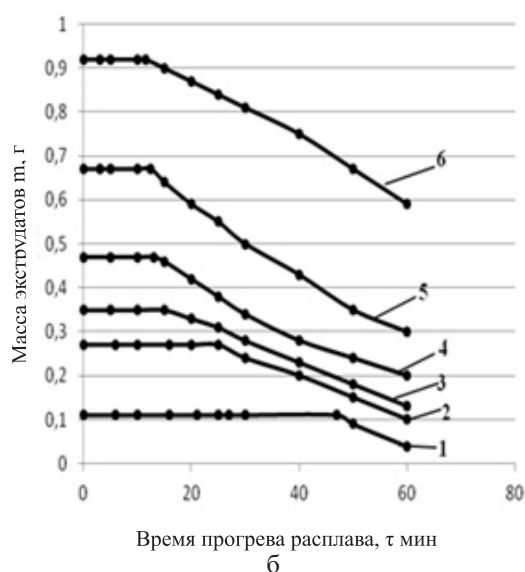
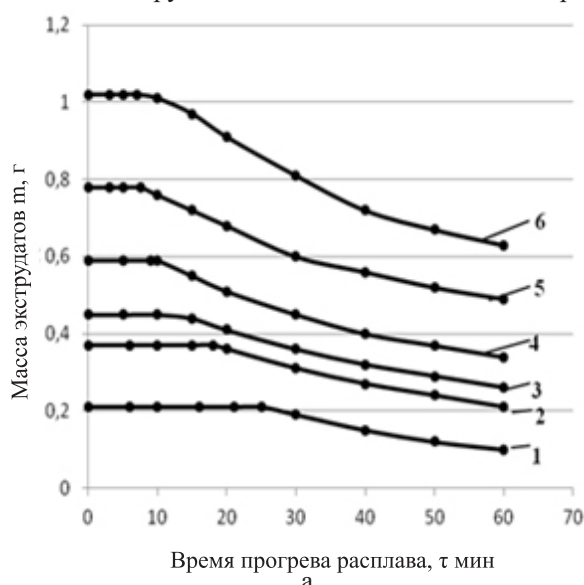


Рис. 2. Зависимость массы экструдатов для смеси ПЭ+СЭВА (а) и композиции АПК-1 (б) от времени прогрева расплава при разных температурах, °С: 180 (1), 190 (2), 200 (3), 210 (4), 230 (5), 250 (6).

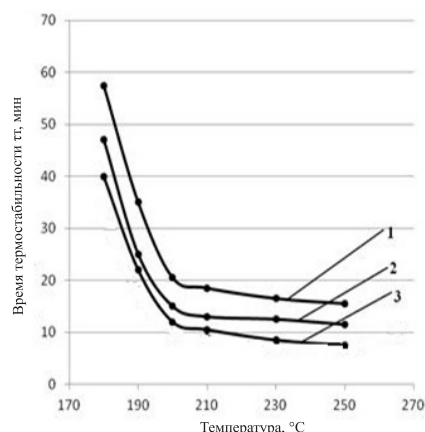


Рис. 3. Кривые термостабильности для композиций АПК-2 (1), АПК-1 (2) и полимерного связующего ПЭ+СЭВА (3).

(ТУ 2133-011-40705684-2005) составило $\phi_n = 0.479$ об. долей ($\Theta = 0.13$), общая потеря массы после термообработки составляет ~85%.

В ходе анализа термогравиметрических кривых установлено, что разложение композиций АПК-1 и АПК-2 по сравнению с полимерными матрицами ПЭ, СЭВА, ПЭ+СЭВА происходит с меньшей скоростью, причем наблюдается замедление разложения кристаллогидрата $MgO \cdot H_2O$ в полимерной матрице.

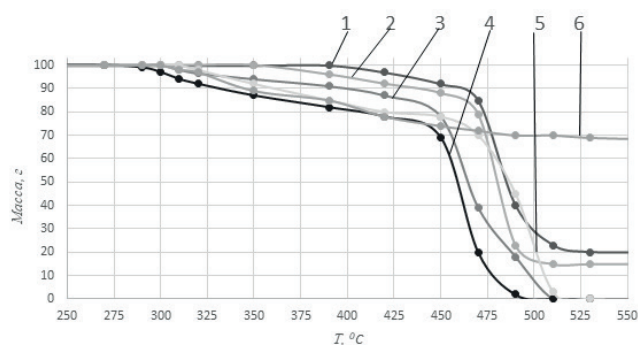


Рис. 4. Термогравиметрические кривые для композиций АПК-1 (1), АПК-2 (2), полимерной матрицы ПЭ+СЭВА (3), ПЭ (4), СЭВА (5), $MgO \cdot H_2O$ (6).

В табл. 5 приведены данные по процессу термического разложения композиций АПК-1 и АПК-2, а также $MgO \cdot H_2O$, ПЭ, СЭВА и ПЭ+СЭВА.

Можно отметить, что температура начала разложения для композиций АПК-1 и АПК-2 на 55–100 °C превышает значения температур для полимерных матриц. Для композиций АПК-1 и АПК-2 характерно образование коксового остатка – 15 и 20% масс. соответственно.

Таблица 5. Основные характеристики термического разложения $MgO \cdot H_2O$, полимерных композиций, матрицы ПЭ+СЭВА и ее составляющих

Характеристики	$MgO \cdot H_2O$	ПЭ	СЭВА	ПЭ+СЭВА	АПК-1	АПК-2
Температура начала разложения, °C	320	290	320	320	375	390
Температура эндотермического пика, °C	420	335	380	370	400	410
Температура полного разложения, °C	480	475	500	500	500	510
Температурный интервал разложения, °C	160	140	170	180	125	120
Коксовый остаток, масс. %	67.09	0.01	0.01	0.01	15	20

Исходя из приведенных данных можно сделать вывод, что введение наполнителя-антипирена на основе кристаллогидрата $MgO \cdot H_2O$ марки Фрамитекс 10-97 В1 (ТУ 2133-011040705684-2005) и Фрамитекс 10-97 К1 (ТУ 2133-011040705684-2005) повышает время термостабильности полимерной матрицы ПЭ+СЭВА примерно в 2 раза (с 8 до 19 мин при 230 °C).

Выводы

Получены полные кривые термостабильности для кабельных композиций на основе ПЭ+СЭВА и показано, что введение в их состав наполнителя-антипирена в виде кристаллогидрата $MgO \cdot H_2O$ приводит

Список литературы:

1. Кац Г.С., Милевски Д.В. Наполнители для полимерных композиционных материалов. М.: Химия, 1981. С. 12–48.

к повышению времени термостабильности примерно в 2 раза (с 8 до 19 мин при 230 °C), что позволяет их перерабатывать при температурах 190–230 °C методами экструзии и литья под давлением практически без термодеструкции.

По данным термогравиметрического анализа также установлено, что введение кристаллогидратов $MgO \cdot H_2O$ способствует повышению термостойкости кабельных композиций на основе ПЭ+СЭВА, что позволяет их перерабатывать при высоких температурах (до 250 °C).

Результаты получены в рамках задания и финансирования компании ООО «Адитим».

References:

1. Katz G.S., Milevski D.V. Fillers for polymer composites. Moscow: Khimiya Publ., 1981. P. 12-48. (in Russ.)

2. Егоров А.Н. Влияние природы минеральных наполнителей на процессы горения полимерных материалов: дис. ... канд. хим. наук. Иркутск: ИрИХ СО РАН, 2004. С. 45–103.
3. Симонов-Емельянов И.Д., Кулезнев В.Н. Принципы создания композиционных материалов: учеб. пособие. М.: Изд-во МИХМ, 1986. 85 с.
4. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология / под ред. А.А. Берлина: учеб. пособие: 3-е изд. СПб.: Профессия, 2011. 560 с.
5. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981. С. 23–87
6. Чалый В.П. Гидроокиси металлов (Закономерности образования, состав, структура и свойства). Киев: Наукова думка, 1972. 158 с.
7. Todor D.N. Thermal Analysis of Minerals. Kent, UK: Abacus Press, Tunbridge Wells, 1976. 256 p.
8. Li Z., Qu B. Flammability characterization and synergistic effects of expandable graphite with magnesium hydroxide in halogen-free flame-retardant EVA blends // *Polymer Degradation and Stability*. 2003. V. 81. № 3. P. 401–408.
9. Weil E.D., Levchik S.V. Fire protective and flame retardant coatings: A state of the art of review // *J. Fire Sci.* 2011. V. 29. P. 259–296.
10. Hollingbery L.A., Hull T.R. The thermal decomposition of huntite and hydromagnesite. A review // *Thermochim. Acta*. 2010. V. 509 (12). P. 1–11.
11. Beck C.W. Differential thermal analysis curves of carbonate minerals // *Am. Mineral.* 1950. V. 35. P. 985–1013.
12. Laoutid F., Lorgouilloux M., Bonnaud L., Lesueur D., Dubois P. Fire retardant of halogen-free calcium based hydrated minerals // *Polymer Degradation and Stability*. 2017. V. 136. P. 87–97.
13. Faust G.T. Huntite, $Mg_3Ca(CO_3)_4$, a new mineral // *Amer. Mineralogist*. 1953. V. 38. P. 4–24.
14. Kangal O., Guney A. A new industrial mineral: Huntite and its recovery // *Miner. Eng.* 2006. V. 9(4). P. 376–378.
15. Qin J., Wang N., Liu N., Li L. Synergistic effect of modified expanded graphite and zinc borate on the flammability, thermal stability and crystallization behavior of LLDPE/EVA composites with $Mg(OH)_2/Al(OH)_3$ // *Polymer Composites*. 2018. Aug. DOI: 10.1002/pc.24956.
16. Aziz A.A., Alauddin S.M., Salteh R.M., Shueb M.I. The thermal properties of nano magnesium hydroxide blended LDPE/EVA/Irganox 1010 for insulator application // *Int. J. Aerospace and Mechan. Eng.* 2014. V. 8. № 12. P. 1424–1428.
2. Egorov A.N. Influence of the nature of mineral fillers on the combustion processes of polymeric materials: thesis ... Ph.D. (Chem.). Irkutsk, 2004. P. 45–103. (in Russ.)
3. Simonov-Emelyanov I.D., Kuleznev V.N. Principles of creation of composite materials. Moscow: MIHM Publ., 1986. 85 p. (in Russ.)
4. Kerber M., Vinogradov V.M., Golovkin G.S. Polymeric composite materials: structure, properties, technology: 3rd edition. Ed. by A.A. Berlin. Saint Petersburg: Professiya Publ., 2008. 560 p. (in Russ.).
5. Aseeva R.M., Zaikov G.E. Combustion of polymeric materials. Moscow: Nauka Publ., 1981. P. 23–87. (in Russ.)
6. Chaly V.P. Metal hydroxides (Patterns of formation, composition, structure and properties). Kiev: Naukova dumka Publ., 1972. 256 p. (in Russ.)
7. Todor D.N. Thermal Analysis of Minerals. Kent, UK: Abacus Press, Tunbridge Wells, 1976. 256 p.
8. Li Z., Qu B. Flammability characterization and synergistic effects of expandable graphite with magnesium hydroxide in halogen-free flame-retardant EVA blends. *Polymer Degradation and Stability*. 2003; 81(3): 401–408.
9. Weil E.D., Levchik S.V. Fire protective and flame retardant coatings: A state of the art of review. *J. Fire Sci.* 2011; 29: 259–296.
10. Hollingbery L.A., Hull T.R. The thermal decomposition of huntite and hydromagnesite. A review. *Thermochim. Acta*. 2010; 509(12): 1–11.
11. Beck C.W. Differential thermal analysis curves of carbonate minerals. *Am. Mineral.* 1950; 35: 985–1013.
12. Laoutid F., Lorgouilloux M., Bonnaud L., Lesueur D., Dubois P. Fire retardant of halogen-free calcium based hydrated minerals. *Polymer Degradation and Stability*. 2017; 136: 87–97.
13. Faust G.T. Huntite, $Mg_3Ca(CO_3)_4$, a new mineral. *Amer. Mineralogist*. 1953; 38: 4–24.
14. Kangal O., Guney A. A new industrial mineral: Huntite and its recovery. *Miner. Eng.* 2006; 9(4): 376–378.
15. Qin J., Wang N., Liu N., Li L. Synergistic effect of modified expanded graphite and zinc borate on the flammability, thermal stability and crystallization behavior of LLDPE/EVA composites with $Mg(OH)_2/Al(OH)_3$. *Polymer Composites*. 2018; Aug. DOI: 10.1002/pc.24956.
16. Aziz A.A., Alauddin S.M., Salteh R.M., Shueb M.I. The thermal properties of nano magnesium hydroxide blended LDPE/EVA/Irganox 1010 for insulator application. *Int. J. Aerospace and Mechan. Eng.* 2014; 8(12): 1424–1428.

Об авторах:

Сватиков Антон Юрьевич, инженер-технолог компании ООО «Адитим» (117342, Россия, Москва, ул. Бутлерова, д. 17, комн. 115).

Симонов-Емельянов Игорь Дмитриевич, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

About the authors:

Anton Yu. Svatikov, Engineer and Technologist of the Company LLC “Aditim” (17, Butlerova st., Moscow 117342, Russia).

Igor D. Simonov-Emelyanov, D.Sc. (Engineering), Professor, Head of the Chair of Chemistry and Technology of Plastics and Polymer Composites Processing, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia).

Для цитирования: Сватиков А.Ю., Симонов-Емельянов И.Д. Термическая стабильность полимерных кабельных композиций с наполнителем-антипиреном // Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies. 2018. Т. 13. № 6. С. 35–41. DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-6-35-41

For citation: Svatikov A.Yu., Simonov-Emelyanov I.D. The thermal stability of polymer cable compounds with a flame-retarding filler. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2018; 13(6): 35-41. DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-6-35-41

СОСТАВ И СТРОЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ СЕМЕЙСТВА ХАНТИТА

И.А. Каурова¹, Д.М. Горшков¹, Г.М. Кузьмичева¹, В.Б. Рыбаков²

¹МИРЭА – Российский технологический университет (Физико-технологический институт), Москва 119454, Россия

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва 119992, Россия

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

Проведена систематизация литературных данных по составу и строению редкоземельных боратов семейства хантита общего состава $LnM_3(BO_3)_4$, где $Ln^{3+} = Y, La-Lu$, и $M^{3+} = Al, Fe, Cr, Ga, Sc$, а также ряда твердых растворов с $M^{3+} = Sc$. Показано отличие реальных составов кристаллов от составов исходной шихты, наиболее характерное для редкоземельных скандиевых боратов. Установлена значимая роль состава в проявлении симметрии соединений и доказана необходимость определения симметрии кристаллов только на монокристаллических объектах с детальным анализом дифракционных отражений. Выделены морфотропные ряды в зависимости от изменения ионных радиусов Ln и M . Обращено внимание на особенность структурного поведения ионов Cr^{3+} . Выявлено, что образование твердых растворов и внутренних твердых растворов наиболее вероятно для редкоземельных скандиевых боратов. Продемонстрирована реализация политипных модификаций для $LnM_3(BO_3)_4$, где $M^{3+} = Al, Cr$, полиморфов для ряда Ln с $M^{3+} = Fe$, существование которых не исключено для $M^{3+} = Sc$. Представлены кристаллохимические эффекты, наблюдаемые для хантитоподобных кристаллов (морфотропия, изоморфизм, полиморфизм, политипия; внутренние твердые растворы; фазовые переходы «порядок-беспорядок» разной природы) со спецификой для скандиевых боратов. Реализация полиморфизма и политипизма для соединений семейства хантита подтверждает кристаллохимическое положение, согласно которому высокотемпературные полиморфные модификации должны образовывать более симметричные соединения, а для политипных модификаций это не характерно.

Ключевые слова: семейство хантита, редкоземельные элементы, рентгеновская дифракция, пространственная группа, структура, симметрия, кристаллохимические понятия и явления.

COMPOSITION AND STRUCTURE OF THE HUNTITE-FAMILY COMPOUNDS

I.A. Kaurova¹, D.M. Gorshkov¹, G.M. Kuz'micheva¹, V.B. Rybakov²

¹MIREA – Russian Technological University (Physico-Technological Institute), Moscow 119454, Russia

²M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119992, Russia

@Corresponding author e-mail: kaurchik@yandex.ru

The literature data on the composition and structure of rare-earth borate compounds of the huntite family with the general composition $\text{LnM}_3(\text{BO}_3)_4$, where $\text{Ln}^{3+} = \text{Y}, \text{La} = \text{Lu}$ and $\text{M}^{3+} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ga}, \text{Sc}$ as well as a number of solid solutions with $\text{M}^{3+} = \text{Sc}$ are systematized. The difference between the real compositions of crystals and the compositions of the initial mixture, the most characteristic of rare-earth scandium borates, is shown. The significant role of the composition in the manifestation of the compounds symmetry is established. The necessity of determining the crystals symmetry only on single-crystals with detailed analysis of diffraction reflections is proved. Morphotropic series were selected depending on changes in the ionic radii of Ln and M. Attention is paid to the peculiarity of the structural behavior of Cr^{3+} ions. It was revealed that the formation of solid solutions and internal solid solutions is most likely for rare-earth scandium borates. The implementation of polytypic modifications for $\text{LnM}_3(\text{BO}_3)_4$, where $\text{M}^{3+} = \text{Al}, \text{Cr}$, and polymorphs for a number of Ln ions with $\text{M}^{3+} = \text{Fe}$, the existence of which is not excluded for $\text{M}^{3+} = \text{Sc}$, is demonstrated. Crystal-chemical effects observed for huntite-like crystals (morphotropy, isomorphism, polymorphism, polytypy; internal solid solutions; phase order-disorder phase transitions of different nature) with specific features of scandium borates are presented. The realization of polymorphism and polytypism for compounds of the huntite family confirms the crystal-chemical situation, according to which high-temperature polymorphic modifications should form more symmetrical compounds, but it is not typical of polytypic modifications.

Keywords: huntite family, rare earth elements, X-ray diffraction, space group, single crystal, crystal structure, symmetry, crystal chemical phenomena.

Введение

Сложные ортобораты редкоземельных металлов состава $\text{LnM}_3(\text{BO}_3)_4$, где $\text{Ln}^{3+} = \text{Y}, \text{La} - \text{Lu}$, $\text{M}^{3+} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ga}, \text{Sc}$ принадлежат семейству хантита (хантитоподобные соединения), родоначальником которого является минерал хантит $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ [1]. Они относятся к перспективным лазерным материалам нового поколения, сочетающим хорошие люминесцентные и ярко выраженные нелинейно-оптические свойства и характеризующимся отсутствием концентрационного тушения люминесценции, химической стойкостью, механической прочностью и уникальной теплопроводностью. В зависимости от состава (электронное строение редкоземельного иона Ln^{3+} и иона M^{3+} и связанные с ним кристаллохимические свойства ионов: размер и электроотрицательность), метода (условия получения) и внешних воздействий указанные соединения могут иметь моноклинную (пр. гр. $C2/c, Cc, C2$) либо тригональную (пр. гр. $R32, P321, P3_12$) симметрию, кристаллизоваться и в центросимметричных структурах (пр. гр. $C2/c$), и в структурах с отсутствием центра симметрии.

Проблема определения симметрии редкоземельных боратов семейства хантита приобретает значимость в связи с тем, что переход структуры из одной пространственной группы в другую, сопровождающийся потерей или приобретением центра симметрии, обуславливает приобретение или потерю, соответственно, нелинейно-оптических и магнитоэлектрических свойств. Для объяснения проявляемых свойств необходимо знать состав и структуру кристаллов и границы устойчивости соединений семейства хантита, в том числе отличающихся симме-

трией, и объяснить наблюдаемые кристаллохимические эффекты, что и явилось целью данной работы.

Нами систематизированы литературные, включая собственные, данные, по симметрии поликристаллов и монокристаллов соединений семейства хантита [1–22]. Пространственные группы (пр. гр.) симметрии для соединений состава $\text{LnM}_3(\text{BO}_3)_4$, где $\text{M}^{3+} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ga}, \text{Sc}$, представлены на рис. 1.

В кристаллической структуре хантита $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ (пр. гр. $R32, a = 9.5027(6), c = 7.8212(6) \text{ \AA}, Z = 3$) (рис. 2) атом Ca ($r_{\text{Ca}}^{\text{VI}} = 1.00 \text{ \AA}$ по системе Шеннона [23]) находится в центре искаженной тригональной призмы с координационным числом (КЧ) Ca = 6 (рис. 2а). Верхнее основание призмы повернуто на угол $\varphi = 7^\circ$ по отношению к нижнему, при этом все межатомные расстояния Ca–O одинаковы (рис. 2б). Атом Mg ($r_{\text{Mg}}^{\text{VI}} = 0.72 \text{ \AA}$) расположен в центре искаженного октаэдра с КЧ Mg = 2+2+2 с тремя разными межатомными расстояниями Mg–O (рис. 2в). Кристаллохимически разные атомы C1 и C2 занимают центры, соответственно, равностороннего (рис. 2г) и равнобедренного (рис. 2д) треугольников.

Топологическое соответствие формул $\text{Ca}^{2+}\text{Mg}_3^{2+}(\text{CO}_3)_4^{4-}$ и $\text{Ln}^{3+}\text{M}_3^{3+}(\text{BO}_3)_4^{3-}$, одинаковое координационное окружение ионов C^{4+} и B^{3+} ионами кислорода, возможность компенсации электронной-тральности систем, присутствие на диагональных рядах В. Гольдшмидта – А. Ферсмана ионов Ca^{2+} и Ln^{3+} , Mg^{2+} и Sc^{3+} , несмотря на принципиальное отличие кристаллохимических свойств (размеры, электроотрицательность, формальные заряды Mg^{2+} и $\text{M}^{3+} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}$), приводит к изоструктурности $\text{Ca}^{2+}\text{Mg}_3^{2+}(\text{CO}_3)_4^{4-}$ и $\text{Ln}^{3+}\text{M}_3^{3+}(\text{BO}_3)_4^{3-}$, а если быть предельно точными, то к изотипности. Об этом свиде-

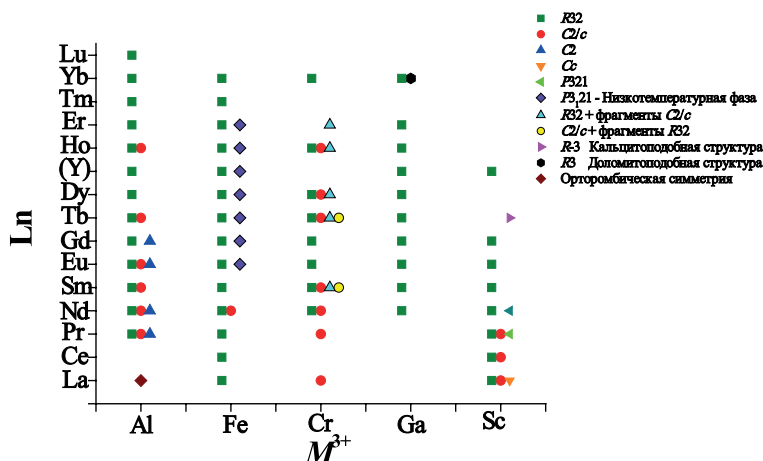


Рис. 1. Пространственные группы (пр. гр.) симметрии для соединений общего состава $\text{LnM}_3(\text{BO}_3)_4$, где $\text{M}^{3+} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ga}, \text{Sc}$ (по данным [1–22]).

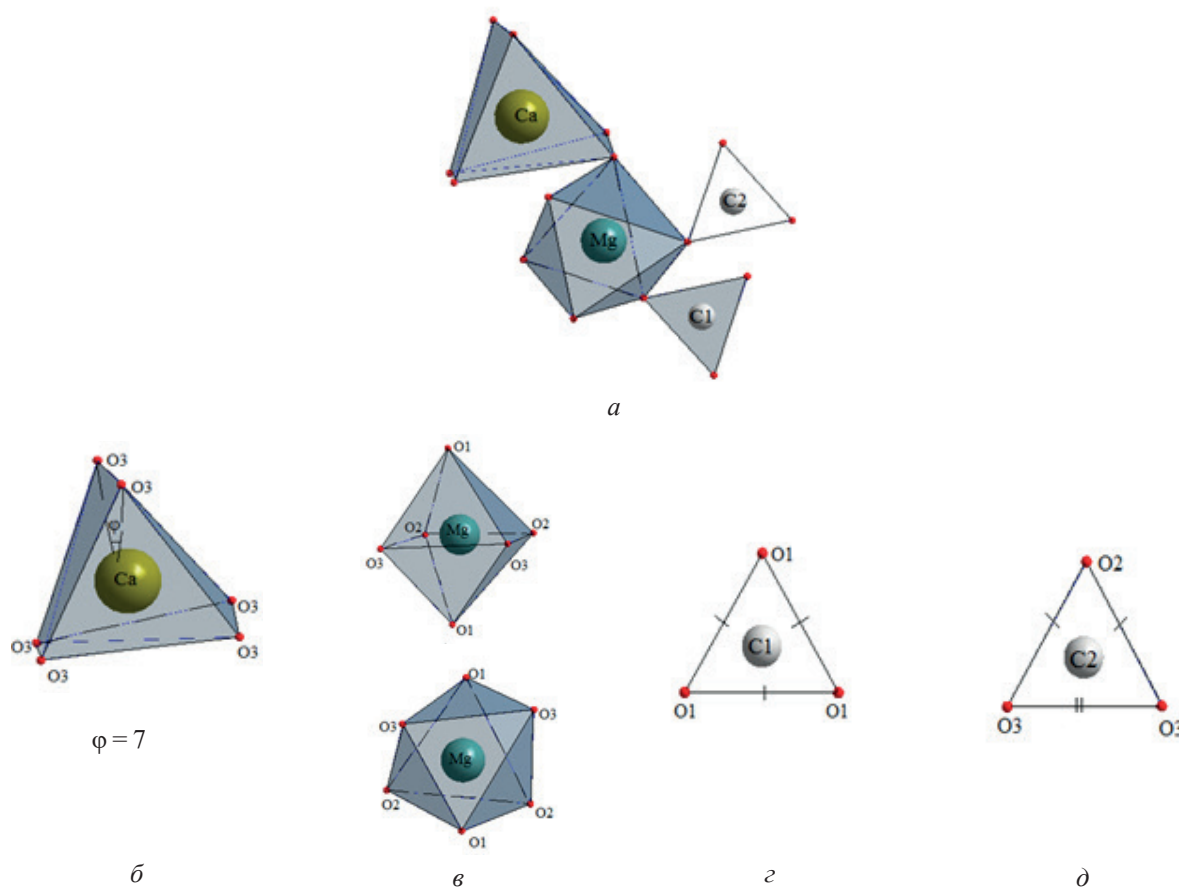


Рис. 2. Сочленение координационных полиэдров в структуре хантита (пр. гр. $R32$) (а) и координационные полиэдры: CaO_6 (б), MgO_6 в разных ракурсах (в), C1O_3 (г), C2O_3 (д).

тельствует отсутствие подобия в структурах, характерное для изоструктурных соединений [24].

Необходимо отметить, что ион Cr^{3+} , окруженный шестью атомами кислорода, в силу его электронного строения (несвязывающая конфигурация симметрична по отношению к октаэдрическому полю лигандов – d_e^3), формирует в кристаллических структурах правильный октаэдр, в отличие от искаженных октаэдров MO_6 в структуре хантита (очередной

пример причины изотипности $\text{Ca}^{2+}\text{Mg}^{2+}(\text{CO}_3)_4^{4+}$ и $\text{Ln}^{3+}\text{Cr}^{3+}_3(\text{BO}_3)_4^{3+}$). Отсюда возможно изменение симметрии полиэдров Cr^{3+}O_6 в кристаллической структуре и, следовательно, изменение симметрии всего кристалла. Такое ожидаемое своеобразное структурное поведение ионов Cr^{3+} подтверждено рентгеноструктурным изучением номинально чистых монокристаллов $\text{La}^{3+}\text{Sc}^{3+}_3(\text{BO}_3)_4^{3+}$ и активированных ионами Cr^{3+} – $\text{La}^{3+}\text{Sc}^{3+}_3(\text{BO}_3)_4^{3+}:\text{Cr}$ для реализации лазерных

свойств соответственно с моноклинной (пр. гр. $C2/c$ или $C2$) и триклинной (пр. гр. $P1$ или $P\bar{1}$) симметрией [13]. В последнем случае довольно много рефлексов с $I < 3\sigma(I)$ не индексируется в моноклинной сингонии, и с учетом этих отражений параметры элементарной ячейки $\text{La}^{3+}\text{Sc}^{3+}_3(\text{BO}_3)^{3+}_4\cdot\text{Cr}$ оказались равными $a = 7.7356(4)$, $b = 9.8533(8)$, $c = 12.0606(8)$ Å, $\alpha = 89.981(6)^\circ$, $\beta = 105.437(5)^\circ$, $\gamma = 90.045(6)^\circ$, в отличие от параметров ячейки $a = 7.727(1)$, $b = 9.840(1)$, $c = 12.046(3)$ Å, $\beta = 105.42(2)^\circ$ для $\text{La}^{3+}\text{Sc}^{3+}_3(\text{BO}_3)^{3+}_4$ [13]. Полученные данные свидетельствуют, во-первых, о значимой роли состава в проявлении симметрии соединений, а, во-вторых, о необходимости проведения структурного эксперимента на монокристаллических образцах с последующим тщательным анализом дифракционных отражений.

Известны соединения CaCO_3 (пр. гр. $R\bar{3}c$; $a = 4.976$, $c = 17.488$ Å) и $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (пр. гр. $R\bar{3}$; $a = 4.809$, $c = 16.018$ Å) со структурами кальцита и доломита, соответственно. В $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} занимают октаэдрические позиции с упорядоченным расположением вдоль оси 3-го порядка, что приводит к понижению симметрии $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ по сравнению с CaCO_3 . Из сопоставления структур CaCO_3 и $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ следует, что структура доломита является сверхструктурой по отношению к структуре кальцита, согласно определению сверхструктуры: упорядоченные твердые растворы замещения, в которых молярное отношение компонентов выражается приблизительно целыми числами, и их образование сопровождается изменением симметрии и/или изменением размеров элементарной ячейки [24].

Исходя из преобразованных составов ($\text{CaCO}_3 \equiv \text{Ca}_4(\text{CO}_3)_4$, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 \equiv \text{Ca}_2\text{Mg}_2(\text{CO}_3)_4$) и предпочтительности нахождения ионов, расположенных в конце ряда редкоземельных металлов, и ионов M^{3+} в октаэдрической координации, не исключено, что соединения с составом шихты $\text{Ln}^{3+}\text{M}^{3+}_3(\text{BO}_3)^{3+}_4$ могут иметь доломитоподобную и кальцитоподобную структуру с упорядоченным расположением ионов Ln^{3+} и M^{3+} как отдельно, так и совместно (статистически), по октаэдрическим позициям структуры с образованием сверхструктур.

Подобное можно ожидать, например, для $\text{Ln} = \text{Tm}$ ($r_{\text{Tm}}^{\text{VI}} = 0.88$ Å) или Yb ($r_{\text{Yb}}^{\text{VI}} = 0.87$ Å) в сочетании с $\text{M} = \text{Cr}$ ($r_{\text{Cr}}^{\text{VI}} = 0.615$ Å) или Ga ($r_{\text{Ga}}^{\text{VI}} = 0.620$ Å), для которых $\Delta r_{\text{Ln-M}} = \sim 0.25$ Å, с образованием производной структуры доломита ($\Delta r_{\text{Ca-Mg}} = 0.28$ Å). В случае $\text{Ln} = \text{Tb}$ ($r_{\text{Tb}}^{\text{VI}} = 0.92$ Å) и $\text{M}^{3+} = \text{Sc}$ ($r_{\text{Sc}}^{\text{VI}} = 0.745$ Å) с $\Delta r_{\text{Tb-Sc}} = \sim 0.175$ Å реализуется структура, производная от кальцита. Действительно, поликристаллический образец исходного состава $\text{Yb}^{3+}\text{Ga}^{3+}_3(\text{BO}_3)^{3+}_4$ [21] и монокристалл с составом шихты $\text{Tb}^{3+}\text{Sc}^{3+}_3(\text{BO}_3)^{3+}_4$, полученный методом Чохральского [17], кристаллизуются в сверхструктурах к структурам доломита с пр. гр. $R3$ ($a = 4.726(3)$,

$c = 15.43(2)$ Å) и кальцита с пр. гр. $R\bar{3}$ ($a = 4.773(5)$, $c = 15.48(1)$ Å), соответственно.

В структурах $\text{Ln}^{3+}\text{M}^{3+}_3(\text{BO}_3)^{3+}_4$ с ионами Ln^{3+} начала ряда редкоземельных металлов предпочтительно тригонально-призматическое окружение их ионами кислорода, обеспечивающее кристаллизацию этих соединений в структуре хантита с $\text{M}^{3+} = \text{Al}$, Fe , Ga или в сверхструктуре к структуре хантита с понижением симметрии, что можно ожидать в случае $\text{M}^{3+} = \text{Sc}$ и $\text{Ln} = \text{Pr}$ ($\Delta r_{\text{Pr-Sc}} = 0.245$ Å), Nd ($\Delta r_{\text{Nd-Sc}} = 0.235$ Å), Sm ($\Delta r_{\text{Sm-Sc}} = 0.215$ Å), Eu ($\Delta r_{\text{Eu-Sc}} = 0.205$ Å). Поликристаллический образец исходного состава $\text{La}^{3+}\text{Al}^{3+}_3(\text{BO}_3)^{3+}_4$ с $\Delta r_{\text{La-Al}} = 0.495$ Å имеет орторомбическую симметрию [5], которая отсутствует у хантитоподобных соединений.

По данным [14], известны три модификации $\text{La}^{3+}\text{Sc}^{3+}_3(\text{BO}_3)^{3+}_4$ с пр. гр. $C2/c$, Cc и $R32$ с нахождением ионов La^{3+} и Sc^{3+} , соответственно, в тригонально-призматических и октаэдрических позициях структуры. Авторы работы [25] отрицают возможность существования кристаллов $\text{La}^{3+}\text{Sc}^{3+}_3(\text{BO}_3)^{3+}_4$ ($\Delta r_{\text{La-Sc}} = 0.285$ Å) с пр. гр. $R32$, так как им не удалось получить их раствор-расплавной кристаллизацией в широком интервале температур. Авторы работ [26, 27] предполагают метастабильность или стабильность данной фазы в узком температурном интервале, так как они не смогли синтезировать ее твердофазной реакцией. В то же время, авторами [12, 28] показано, что кристаллы исходного состава $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$, выращенные методом Чохральского, имеют строение хантита с пр. гр. $R32$, подтвержденное уточнением кристаллической структуры.

Рост кристаллов $\text{CeSc}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\Delta r_{\text{Ce-Sc}} = 0.265$ Å) из высокотемпературного раствора с использованием LiBO_2/LiF приводит к кристаллизации их в пр. гр. $R32$ [15], тогда как кристаллы, полученные методом Чохральского, охарактеризованы в рамках пр. гр. $C2/c$ [16, 17].

Совсем необычная структурная ситуация выявилась при рентгеноструктурном изучении образцов исходного состава $\text{Pr}_{1.1}\text{Sc}_{2.9}(\text{BO}_3)_4$ с уточненным составом $\text{PrSc}_3(\text{BO}_3)_4$ при получении их методом Чохральского. Законы погасания для подавляющего числа дифракционных отражений свидетельствуют о пр. гр. $C2/c$ или Cc , однако обнаружено небольшое количество дополнительных отражений, характерных для пр. гр. $C2/m$, $C2$ или Cm [17, 29]. В связи с тем, что для этих кристаллов наблюдалась несинхронная генерация второй гармоники, то, вероятнее всего, кристаллы нецентросимметричны. При анализе дифракционных отражений кристалла того же исходного состава $\text{Pr}_{1.1}\text{Sc}_{2.9}(\text{BO}_3)_4$, выращенного тем же методом Чохральского, по законам погасания основных дифракционных отражений найдена пр. гр. $R32$, однако 60% дополнительных отражений с

$I \geq 3\sigma(I)$ характерны для пр. гр. $P321$. Реальный состав кристалла оказался $[(Pr_{0.419}Sc_{0.081}(4))(1)]Pr_{0.5}(2)Sc_3(BO_3)_4((Pr_{0.919}Sc_{0.081})Sc_3(BO_3)_4)$ [16], который также не совпадает с составом шихты, с распределением

ионов скандия по двум тригонально-призматическим позициям совместно с ионами празеодима в одной из них и двум октаэдрическим позициям в структуре с пр. гр. $P321$ (рис. 3).

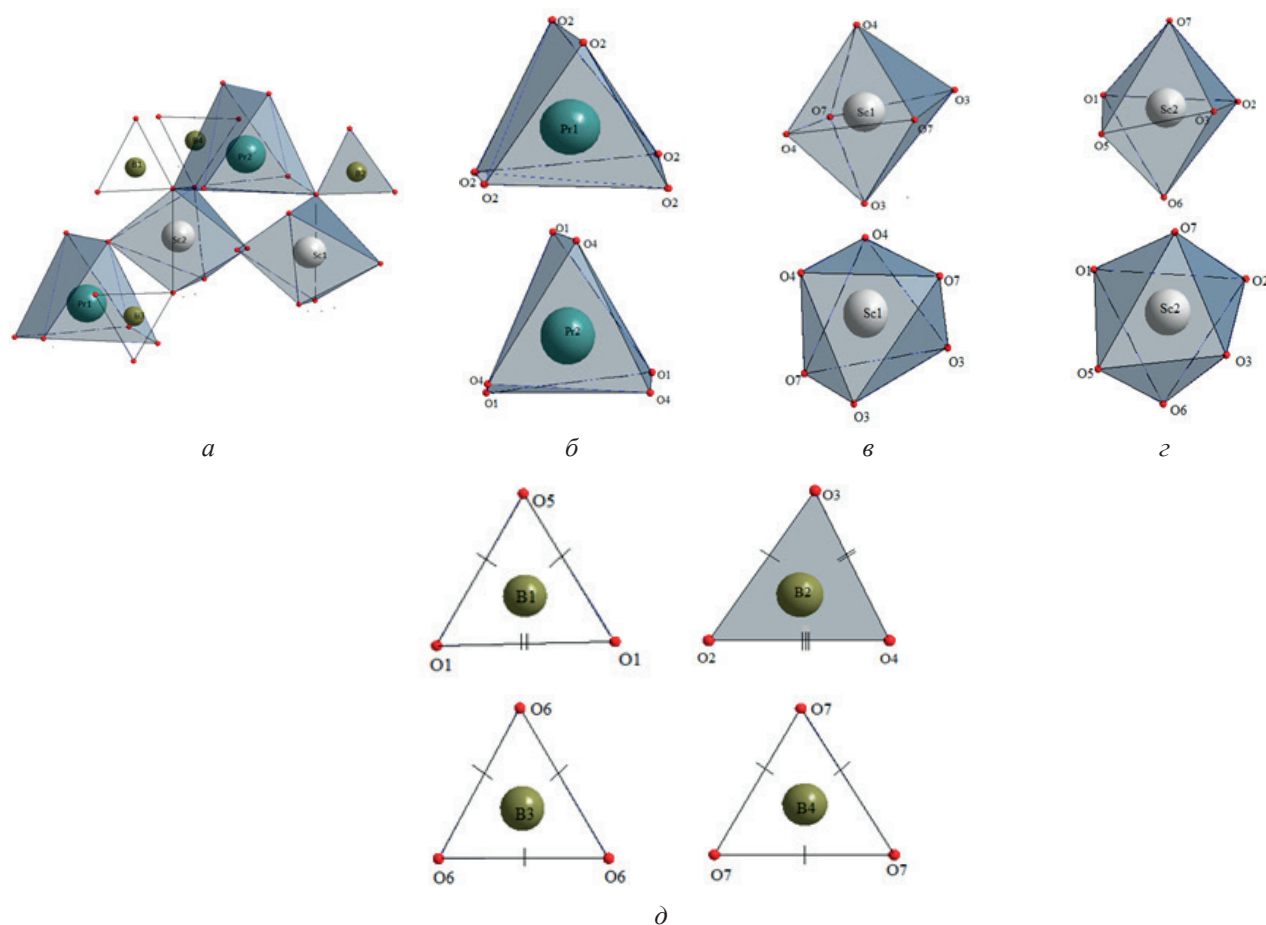


Рис. 3. Сочленение координационных полиэдров (а) и координационные полиэдры Pr (б), Sc1 (в), Sc2 (г) и B (г) в структуре кристалла шихтового состава $Pr_{1.1}Sc_{2.9}(BO_3)_4$.

Изучение рентгеноструктурным методом в сочетании с детальным анализом дифракционных отражений позволило выявить для кристалла, выращенного методом Чохральского из шихты состава $NdSc(BO_3)_4$ (уточненный реальный состав оказался таким же – $NdSc(BO_3)_4$, что не исключает конгруэнтного плавления), образование сверхструктуры с пр. гр. $P321$ по отношению к структуре хантита с пр. гр. $R32$ и сохранением размера элементарной ячейки. Причем структура $NdSc(BO_3)_4$ оказалась изотипна, а не изоструктурна структуре $NdSc(BO_3)_4$ [16].

Авторы работ [18, 30] уточнили кристаллическую структуру кристаллов исходных составов $LnSc_3(BO_3)_4$ с $Ln = Pr$, [18, 30], Nd [18, 30], Sm [18], Eu [18], Gd [11] ($\Delta r_{Gd-Sc} = 0.195 \text{ \AA}$) в рамках пр. гр. $R32$, причем анализ дифракционных отражений не проводился и не уточнялись заселенности кристаллографических позиций с целью определения их реального состава.

Выращенные методом Чохральского монокристаллические твердые растворы в системе $NdSc_3(BO_3)_4$

(пр. гр. $P321$) – « $GdSc_3(BO_3)_4$ » – $ScBO_3$ ($ScSc_3(BO_3)_4$); пр. гр. $R\bar{3}c$) с составами шихты $Nd_{0.91}Gd_{0.39}Sc_{2.70}(BO_3)_4$ и $Nd_{1.04}Gd_{0.26}Sc_{2.70}(BO_3)_4$, а также в системе $CeSc_3(BO_3)_4$ (пр. гр. $C2/c$) – « $GdSc_3(BO_3)_4$ » – $ScSc_3(BO_3)_4$ (пр. гр. $R\bar{3}c$) с исходными составами $Ce_{0.8}Gd_{0.2}Sc_3(BO_3)_4$ и $Ce_{0.9}Gd_{0.35}Sc_{2.75}(BO_3)_4$ кристаллизуются в пр. гр. $P321$, согласно рентгеноструктурному методу с анализом дифракционных отражений. Это не исключает пр. гр. $P321$ для кристаллов стехиометрического состава $GdSc_3(BO_3)_4$, если они могут быть получены методом Чохральского. Необходимо отметить, что составы образцов, реализуемые, например, твердофазным спеканием исходных компонентов либо гидротермальным способом, могут быть не достигнуты при выращивании кристаллов расплавленными методами.

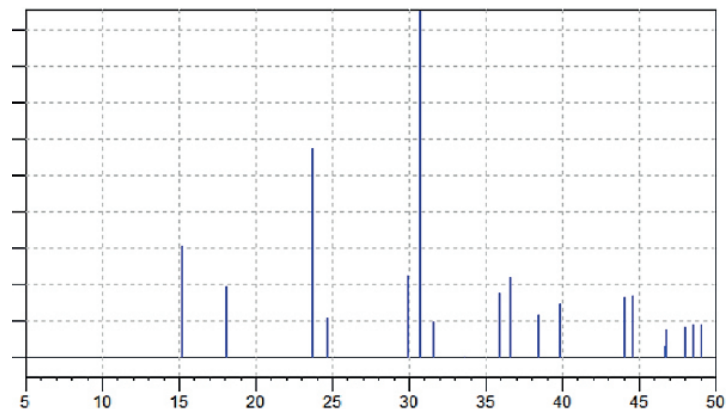
Отсюда следует, что метод и условия получения кристаллов (состав исходной шихты, состав, симметрия и ориентация затравки, скорость вращения и перемещения тигля и пр. в случае метода Чохральского [24]) оказывают существенное

влияние на симметрию соединений (тем более, на переход пр. гр. $R32 \rightarrow$ пр. гр. $P321$), а реальный состав кристаллов в подавляющем большинстве случаев не совпадает с составом расплава, за исключением объектов с конгруэнтным плавлением.

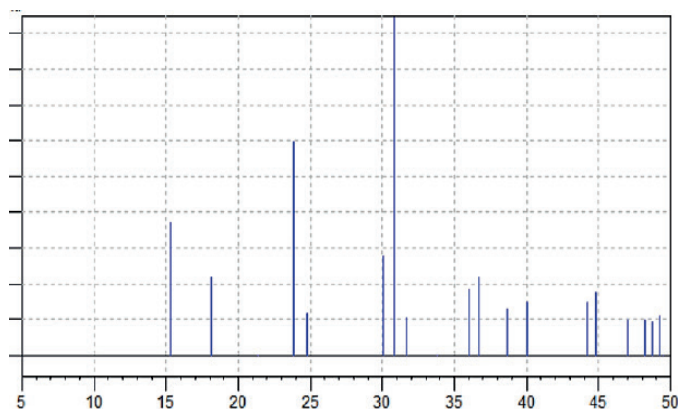
Трудность выявления пр. гр. $P321$ сравнением экспериментальных дифракционных картин с при-

веденными в базах данных, а также уточнением кристаллических структур поликристаллических образцов или измельченных в порошок монокристаллов полнопрофильным методом, что обычно используется на практике, связана с практически полной аналогией теоретических дифрактограмм структур с пр. гр. $R32$ и $P321$ (рис. 4).

I, отн. ед.



a



2θ, град. (CuKα)

б

Рис. 4. Теоретические дифрактограммы для структуры хантита (пр. гр. $R32$) (а) и для сверхструктуры к структуре хантита с пр. гр. $P321$ (б).

Это является еще одним подтверждением необходимости проведения структурного изучения хантитоподобных соединений только в виде монокристаллов с анализом дифракционных отражений, в том числе и слабых по интенсивности.

Таким образом, для соединений семейства хантита характерно проявление кристаллохимических эффектов (кристаллохимические категории и близкие к ним явления):

- морфотропия – смена кристаллического строения в закономерном ряду соединений (см. рис. 1): морфотропные ряды $\text{Ln}^{3+}\text{Al}^{3+}_3(\text{BO}_3)^{3+}_4$, $\text{Ln}^{3+}\text{Ga}^{3+}_3(\text{BO}_3)^{3+}_4$, $\text{Ln}^{3+}\text{Sc}^{3+}_3(\text{BO}_3)^{3+}_4$ и $\text{La}^{3+}\text{M}^{3+}_3(\text{BO}_3)^{3+}_4$ ($\text{M} = \text{Al, Fe, Cr, Sc}$), $\text{Tb}^{3+}\text{M}^{3+}_3(\text{BO}_3)^{3+}_4$, ($\text{M} = \text{Al, Fe, Cr, Ga, Sc}$), $\text{Yb}^{3+}\text{M}^{3+}_3(\text{BO}_3)^{3+}_4$ ($\text{M}^{3+} = \text{Al, Fe, Cr, Ga}$) (при-

чина – размерный фактор, т. е. изменение ионного радиуса соответственно Ln и M [24, 31]);

- изоморфизм – образование твердых растворов (примесные ионы замещают основные) и внутренних твердых растворов (собственные ионы перераспределяются по разным кристаллографическим позициям структуры, т. е. образуются антиструктурные дефекты, если пользоваться терминологией химии твердого тела) [24], что предпочтительно для редкоземельных скандиевых боратов;

- полиморфизм – переход из пр. гр. $P3_121$ в пр. гр. $R32$ (из низкосимметричной в высокосимметричную модификацию при повышении температуры), наблюдаемый для $\text{LnFe}_3(\text{BO}_3)_4$, где Ln = Eu–Er, Y (см. рис. 1). Возможен полиморфный фазовый переход

«порядок–беспорядок» для редкоземельных скандоборатов из пр. гр. $P321$ (упорядоченная структура) в пр. гр. $R32$ (разупорядоченная структура) при повышении температур;

- политипизм – более низкосимметричные и сложные по структуре соединения формируются при повышенных температурах, что практически не происходит при полиморфных переходах, а отвечает общим принципам политипии [32]. Так, для соединений $\text{LnAl}_3(\text{BO}_3)_4$ модификация с пр. гр. $R32$ образуется при $\sim 880\text{--}900^\circ\text{C}$, далее до $\sim 1040\text{--}1050^\circ\text{C}$ кристаллизуется фаза с симметрией $C2/c$ и при еще более высоких температурах получена модификация с симметрией $C2$ ($a = 7.227(3)$, $b = 9.315(3)$, $c = 16.184(8)$ Å, $\beta = 90.37^\circ$ для $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$; пр. гр. $C2$ является подгруппой пр. гр. $C2/m$ [4]). Предполагают [10], что присутствие в одном образце $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$ фрагментов с разной симметрией $R32$ и $C2/c$ в разном соотношении, зависящей от условий получения (по данным ИК-спектроскопии) (рис. 1), обусловлено проявлением политипии.

Редкоземельные скандиевые бораты, в отличие от других редкоземельных боратов семейства хантита, демонстрируют иные кристаллохимические эффекты. Например, для $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ известны три модификации: низкотемпературная (пр. гр. Cc , является подгруппой пр. гр. $C2/c$ и отсутствует у других редкоземельных ортоборатов), среднетемпературная (пр. гр. $R32$; как уже отмечено выше, она отрицается многими исследователями) и высокотемпературная (пр. гр. $C2/c$) (рис. 1) [14]. Порядок реализации симметрии кристаллов при повышении температуры явно другой, нежели для редкоземельных алюминиевых боратов: более симметричная структура кристаллизуются при высоких температурах. Не исключено, что для редкоземельных скандиевых боратов

наиболее характерны полиморфы, хотя политипы не исключены. Так, для них выявлены отличительные черты политипных ОД-структур (*order-disorder* – порядок–беспорядок) [33]: присутствие на дифракционных картинах диффузных областей наряду с точечными, наличие дифракционных отражений с высокой симметрией, одинаковые параметры элементарной ячейки a и b и кратный минимальному параметр ячейки c (для классических политипов), а для семейства хантита параметр ячейки b одинаков, параметры a и c можно представить как линейную комбинацию векторов (для нетипичных политипов) [16].

С другой стороны, фазовый переход «порядок–беспорядок» из пр. гр. $P321$ в пр. гр. $R32$ для редкоземельных скандоборатов может быть вызван и кинетическими (ростовыми) условиями: составом исходной шихты, скоростями кристаллизации, охлаждения и отжига, продолжительностью ростового процесса, видом и концентрацией ионов-активаторов и т. д. [24, 34]. Этому способствует возможность образования внутренних твердых растворов, что свойственно редкоземельным скандиевым боратам. Ростковая диссимметризация, как правило, затрагивает локальные части кристалла, т. е. наблюдается разное соотношение элементарных ячеек, отличающихся симметрий (своеобразный объемный дефект).

Реализация всех вышеперечисленных кристаллохимических эффектов со спецификой структуры (сверхструктура, симметрия) может быть выявлена прежде всего дифракционными методами с анализом дифракционных отражений, выбором оптимального программного обеспечения и разработкой стратегии уточнения состава каждой кристаллографической позиции для определения реального состава кристалла, что не всегда представляется тривиальным.

Список литературы:

1. Mills A.D. Crystallographic data for new rare earth borate compounds $\text{RX}_3(\text{BO}_3)_4$ // *Inorg. Chem.* 1962. V. 1. № 4. P. 960–961.
2. Sardar D.K., Castano F., French J.A., Gruber J.B., Reynolds T.A., Alekel T., Kezcler D.A., Clark B.L. Spectroscopic and laser properties of Nd^{3+} in $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ host // *J. Appl. Phys.* 2001. V. 90. № 10. P. 4997–5001.
3. Belokoneva E.L. The structures of new germanates, gallates, borates, and silicates with laser, piezoelectric, ferroelectric, and ion-conducting properties // *Russ. Chem. Rev.* 1994. V. 63. P. 533–549.
4. Leonyuk N.I., Leonyuk L.I. Growth and characterization of $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ crystals // *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 1995. V. 31. № 3–4. P. 179–278.
5. Wang Y.H., Li X.X. Synthesis and photoluminescence properties of $\text{LnAl}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$) under UV and VUV excitation // *J.*

References:

1. Mills A.D. Crystallographic data for new rare earth borate compounds $\text{RX}_3(\text{BO}_3)_4$. *Inorg. Chem.* 1962; 1(4): 960–961.
2. Sardar D.K., Castano F., French J.A., Gruber J.B., Reynolds T.A., Alekel T., Kezcler D.A., Clark B.L. Spectroscopic and laser properties of Nd^{3+} in $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ host. *J. Appl. Phys.* 2001; 90(10): 4997–5001.
3. Belokoneva E.L. The structures of new germanates, gallates, borates, and silicates with laser, piezoelectric, ferroelectric, and ion-conducting properties. *Russ. Chem. Rev.* 1994; 63: 533–549.
4. Leonyuk N.I., Leonyuk L.I. Growth and characterization of $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ crystals. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 1995; 31(3–4): 179–278.
5. Wang Y.H., Li X.X. Synthesis and photoluminescence properties of $\text{LnAl}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$) under UV and VUV excitation. *J. Electrochem. Soc.* 2006; 153(3): G238–G241.

Electrochem. Soc. 2006. V. 153. № 3. P. G238–G241.

6. Plachinda P.A., Belokoneva E.L. High temperature synthesis and crystal structure of new representatives of the huntite family // *Cryst. Res. Technol.* 2008. V. 43. № 2. P. 157–165.

7. Jarchow O., Lutz F., Klaska K.H. Polymorphie und Fehlordnung von $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ // *Z. Krist.* 1979. B. 149. S. 162.

8. Ballman A.A. New series of synthetic borates isostructural with carbonate mineral huntite // *Amer. Mineralogist.* 1962. V. 47. № 11–12. P. 1380–1383.

9. Borovikova E.Y., Dobretsova E.A., Boldyrev K.N., Kurazhkovskaya V.S., Maltsev V.V., Leonyuk N.I. Vibrational spectra and factor group analysis of rare-earth chromium borates $\text{RCr}_3(\text{BO}_3)_4$, with R = La–Ho // *Vibr. Spectrosc.* 2013. V. 68. P. 82–90.

10. Kurazhkovskaya V.S., Dobretsova E.A., Borovikova E.Y., Mal'tsev V.V., Leonyuk N.I. Infrared spectroscopy and the structure of rare-earth chromium borates $\text{RCr}_3(\text{BO}_3)_4$ (R = La–Er) // *J. Struct. Chem.* 2011. V. 52. № 4. P. 699–707.

11. Wang G., Gallagher H.G., Han T.P.J., Henderson B. The growth and optical assessment of Cr^{3+} -doped $\text{RX}(\text{BO}_3)_4$ crystals with R = Y, Gd, X = Al, Sc // *J. Cryst. Growth.* 1996. V. 163. № 3. P. 272–278.

12. Parthe E., Hu S.Z. $\beta\text{-LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$: correction of the crystal structure // *Mater. Res. Innovations.* 2003. V. 7. № 6. P. 353–354.

13. Горюнов А.В., Кузьмичева Г.М., Мухин Б.В., Жариков Е.В., Агеев А.Ю., Кутовой С.А., Кузьмин О.В. Рентгенографическое исследование кристаллов $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$, активированных ионами хрома и неодима // *Журн. неорганической химии.* 1996. Т. 41. № 10. С. 1605–1610.

14. Wang G., He M., Chen W., Lin Z., Lu S., Wu Q. Structure of low temperature phase $\gamma\text{-LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ crystal // *Mater. Res. Innovat.* 1999. V. 2. № 6. P. 341–344.

15. Peterson G.A., Keszler D.A., Reynolds T.A. Stoichiometric, trigonal huntite borate $\text{CeSc}_3(\text{BO}_3)_4$ // *Int. J. Inorg. Mater.* 2000. V. 2. № 1. P. 101–106.

16. Kuz'micheva G.M., Kaurova I.A., Rybakov V.B., Podbel'sky V.V., Chuykin N.K., Structural instability in single-crystal rare-earth scandium borates $\text{RESc}_3(\text{BO}_3)_4$ // *Cryst. Growth Des.* 2018. V. 18. № 3. P. 1571–1580.

17. Кузьмичева Г.М., Рыбаков В.Б., Кутовой С.А., Кузьмин О.В., Панютин В.Л. Морфотропный ряд соединений $\text{LnSc}_3(\text{BO}_3)_4$ // *Кристаллография.* 2000. Т. 45. № 6. С. 990–995.

18. Reynolds T.A. Synthetic, structural, and spectroscopic investigations of acentric laser hosts and ionic optical converters: PhD thesis. Oregon State University, 1992.

19. Рыбаков В.Б., Кузьмичева Г.М., Жариков Е.В., Агеев А.Ю., Кутовой С.А., Кузьмин О.В. Кри-

6. Plachinda P.A., Belokoneva E.L. High temperature synthesis and crystal structure of new representatives of the huntite family. *Cryst. Res. Technol.* 2008; 43(2): 157–165.

7. Jarchow O., Lutz F., Klaska K.H. Polymorphie und Fehlordnung von $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$. *Z. Krist.* 1979;149: 162.

8. Ballman A.A. New series of synthetic borates isostructural with carbonate mineral huntite. *Amer. Mineralogist.* 1962; 47(11–12): 1380–1383.

9. Borovikova E.Y., Dobretsova E.A., Boldyrev K.N., Kurazhkovskaya V.S., Maltsev V.V., Leonyuk N.I. Vibrational spectra and factor group analysis of rare-earth chromium borates $\text{RCr}_3(\text{BO}_3)_4$, with R = La–Ho. *Vibr. Spectrosc.* 2013; 68: 82–90.

10. Kurazhkovskaya V.S., Dobretsova E.A., Borovikova E.Y., Mal'tsev V.V., Leonyuk N.I. Infrared spectroscopy and the structure of rare-earth chromium borates $\text{RCr}_3(\text{BO}_3)_4$ (R = La–Er). *J. Struct. Chem.* 2011; 52(4): 699–707.

11. Wang G., Gallagher H.G., Han T.P.J., Henderson B. The growth and optical assessment of Cr^{3+} -doped $\text{RX}(\text{BO}_3)_4$ crystals with R = Y, Gd, X = Al, Sc. *J. Cryst. Growth.* 1996; 163(3): 272–278.

12. Parthe E., Hu S.Z. $\beta\text{-LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$: correction of the crystal structure. *Mater. Res. Innovat.* 2003; 7(6): 353–354.

13. Goryhnov A.V., Kuz'micheva G.M., Mukhin B.V., Zharikov E.V., Ageev A.Y., Kutovoy S.A., Kuz'min O.V. An X-ray diffraction study of $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ crystals activated with chromium and neodymium ions. *Russ. J. Inorg. Chem.* 1996; 41(10): 1531–1536.

14. Wang G., He M., Chen W., Lin Z., Lu S., Wu Q. Structure of low temperature phase $\gamma\text{-LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ crystal. *Mater. Res. Innovat.* 1999; 2(6): 341–344.

15. Peterson G.A., Keszler D.A., Reynolds T.A. Stoichiometric, trigonal huntite borate $\text{CeSc}_3(\text{BO}_3)_4$. *Int. J. Inorg. Mater.* 2000; 2(1): 101–106.

16. Kuz'micheva G.M., Kaurova I.A., Rybakov V.B., Podbel'sky V.V., Chuykin N.K., Structural instability in single-crystal rare-earth scandium borates $\text{RESc}_3(\text{BO}_3)_4$. *Cryst. Growth Des.* 2018; 18(3): 1571–1580.

17. Kuz'micheva G.M., Rybakov V.B., Kutovoi S.A., Kuz'min O.V., Panyutin V.L. Morphotropic series of $\text{LnSc}_3(\text{BO}_3)_4$ compounds. *Crystallogr. Rep.* 2000; 45(6): 910–915.

18. Reynolds T.A. Synthetic, structural, and spectroscopic investigations of acentric laser hosts and ionic optical converters: PhD thesis. Oregon State University, 1992.

19. Rybakov V.B., Kuz'micheva G.M., Zharikov E.V., Ageev A.Y., Kutovoi S.A., Kuz'min O.V. Crystal structure of $\text{NdSc}_3(\text{BO}_3)_4$. *Russ. J. Inorg. Chem.* 1997; 41(10): 1594–1601.

сталлическая структура $\text{NdSc}_3(\text{BO}_3)_4$ // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 10. С. 1594–1601.

20. Klimin S.A., Fausti D., Meetsma A., Bezmaternykh L.N., van Loosdrecht P.H.M., Palstra T.T.M. Evidence for differentiation in the iron-helicoidal chain in $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // *Acta Cryst. B*. 2005. V. 61. № 5. P. 481–485.

21. Beregi E., Watterich A., Madarász J., Tóth M., Polgár K. X-ray diffraction and FTIR spectroscopy of heat treated $\text{R}_2\text{O}_3:3\text{Ga}_2\text{O}_3:4\text{B}_2\text{O}_3$ systems // *J. Cryst. Growth*. 2002. V. 237. P. 874–878.

22. Hinatsu Y., Doi Y., Ito K., Wakeshima M., Alemi A. Magnetic and calorimetric studies on rare-earth iron borates $\text{LnFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (Ln = Y, La–Nd, Sm–Ho) // *J. Solid State Chem.* 2003. V. 172. № 2. P. 438–445.

23. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Cryst.* 1976. V. A32. № 6. P. 751–767.

24. Кузьмичева Г.М. Некоторые аспекты прикладной кристаллохимии: монография. М.: МИРЭА, 2016. 286 с.

25. Федорова М.В., Кононова Н.Г., Кох А.Е., Шевченко В.С. Выращивание кристаллов MBO_3 (M – La, Y, Sc) и $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ из раствор-расплавов системы $\text{LiBO}_2\text{–LiF}$ // Неорган. материалы. 2013. Т. 49. С. 505–509.

26. Li Y., Aka G., Kahn Harari A., Vivien D. Phase transition, growth, and optical properties of $\text{Nd}_x\text{La}_{1-x}\text{Sc}_3(\text{BO}_3)_4$ crystals // *J. Mater. Res.* 2001. V. 16. № 1. P. 38–44.

27. Ye N., Stone-Sundberg J.L., Hruschka M.A., Aka G., Kong W., Keszler D.A. Nonlinear optical crystal $\text{Y}_x\text{La}_y\text{Sc}_z(\text{BO}_3)_4$ ($x + y + z = 4$) // *Chem. Mater.* 2005. V. 17. P. 2687–2692.

28. He M., Wang G., Lin Z., Chen W., Lu S., Wu Q. Structure of medium temperature phase $\beta\text{-LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ crystal // *Mat. Res. Innovat.* 1999. V. 2. P. 345–348.

29. Durmanov S.T., Kuzmin O.V., Kuz'micheva G.M., Kutovoi S.A., Martynov A.A., Nesynov E.K., Panyutin V.L., Rudnitsky Yu.P., Smirnov G.V., Hait V.L., Chizhikov V.I. Binary rare-earth scandium borates for diode-pumped lasers // *Opt. Mater.* 2001. V. 18. P. 243–284.

30. Magunov I.R., Voevudskaya S.V., Zhirnova A.P., Zhikhareva E.A., Efryushina N.P. Synthesis and properties of scandium and rare-earth (Ce group) double borates // *Inorg. Mater.* 1985. V. 21. P. 1337–1341.

31. Урусов В.С., Еремин Н.Н. Кристаллохимия: краткий курс. Москва: МГУ, 2010. 254 с.

32. Верма А., Кришна П. Полиморфизм и поли-типизм в кристаллах. М.: Мир, 1969. 274 с.

33. Dornberger-Schiff K. Grundzüge einer Theorie von OD-Strukturen aus Schichten // *Abh. Deutsch. Akad. Wiss. Berlin*. 1964. B. 3. S. 1–107.

20. Klimin S.A., Fausti D., Meetsma A., Bezmaternykh L.N., van Loosdrecht P.H.M., Palstra T.T.M. Evidence for differentiation in the iron-helicoidal chain in $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$. *Acta Cryst. B*. 2005; 61(5): 481–485.

21. Beregi E., Watterich A., Madarász J., Tóth M., Polgár K. X-ray diffraction and FTIR spectroscopy of heat treated $\text{R}_2\text{O}_3:3\text{Ga}_2\text{O}_3:4\text{B}_2\text{O}_3$ systems. *J. Cryst. Growth*. 2002; 237: 874–878.

22. Hinatsu Y., Doi Y., Ito K., Wakeshima M., Alemi A. Magnetic and calorimetric studies on rare-earth iron borates $\text{LnFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (Ln = Y, La–Nd, Sm–Ho). *J. Solid State Chem.* 2003; 172(2): 438–445.

23. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.* 1976; A32(6): 751–767.

24. Kuz'micheva G.M. Some aspects of the applied crystal chemistry. Moscow: MIREA Publ., 2016. 286 p. (in Russ.)

25. Fedorova M.V., Kononova N.G., Kokh A.E., Shevchenko V.S. Growth of MBO_3 (M = La, Y, Sc) and $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ crystals from $\text{LiBO}_2\text{–LiF}$ fluxes. *Inorg. Mater.* 2013; 49(5): 482–486.

26. Li Y., Aka G., Kahn Harari A., Vivien D. Phase transition, growth, and optical properties of $\text{Nd}_x\text{La}_{1-x}\text{Sc}_3(\text{BO}_3)_4$ crystals. *J. Mater. Res.* 2001; 16(1): 38–44.

27. Ye N., Stone-Sundberg J.L., Hruschka M.A., Aka G., Kong W., Keszler D.A. Nonlinear optical crystal $\text{Y}_x\text{La}_y\text{Sc}_z(\text{BO}_3)_4$ ($x + y + z = 4$). *Chem. Mater.* 2005; 17: 2687–2692.

28. He M., Wang G., Lin Z., Chen W., Lu S., Wu Q. Structure of medium temperature phase $\beta\text{-LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ crystal. *Mat. Res. Innovat.* 1999; 2: 345–348.

29. Durmanov S.T., Kuzmin O.V., Kuz'micheva G.M., Kutovoi S.A., Martynov A.A., Nesynov E.K., Panyutin V.L., Rudnitsky Yu.P., Smirnov G.V., Hait V.L., Chizhikov V.I. Binary rare-earth scandium borates for diode-pumped lasers. *Opt. Mater.* 2001; 18: 243–284.

30. Magunov I.R., Voevudskaya S.V., Zhirnova A.P., Zhikhareva E.A., Efryushina N.P. Synthesis and properties of scandium and rare-earth (Ce group) double borates. *Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Neorg. Mater.* 1985; 21(9): 1532–1534 (in Russ.) [*Inorg. Mater.* 1985; 21: 1337–1341].

31. Urusov V.S., Eremin N.N. Crystal chemistry: a short course. Moscow: Moscow State University Publ., 2010. 254 p. (in Russ.)

32. Verma A., Krishn P. Polymorphism and polytypism in crystals. Moscow: Mir Publ., 1969. 274 p. (in Russ.)

33. Dornberger-Schiff K. Grundzüge einer Theorie von OD-Strukturen aus Schichten. *Abh. Deutsch. Akad. Wiss. Berlin*. 1964. B. 3. S. 1–107.

34. Shtukenberg A.G., Punin Yu.O., Frank-

34. Штукенберг А.Г., Пунин Ю.О., Франк-Каменецкая О.В. Кинетическое упорядочение и ростовая диссимметризация в кристаллических твердых растворах // Успехи химии. 2006. Т. 75. Вып. 2. С. 1212–1236.

Kamenetskaya O.V. The kinetic ordering and growth dissymmetrisation in crystalline solid solutions. *Russ. Chem. Rev.* 2006; 75: 1083-1106.

Об авторах:

Каурова Ирина Александровна, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник кафедры физики и химии материалов имени Б.А. Догадкина, Физико-технологический институт, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0340-1638>.

Горшков Даниил Максимович, аспирант (заочное обучение), инженер кафедры физики и химии материалов имени Б.А. Догадкина, Физико-технологический институт, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78).

Кузьмичева Галина Михайловна, доктор химических наук, профессор кафедры физики и химии материалов имени Б.А. Догадкина, Физико-технологический институт, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4458-8013>, ResearcherID A-7602-2014.

Рыбаков Виктор Борисович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры общей химии, Химический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова (119992, Россия, Москва, Воробьевы горы).

About the authors:

Irina A. Kaurova, Ph.D. (Chemistry), Leading Researcher of the B.A. Dogadkin Chair of Physics and Chemistry of Materials, Physico-Technological Institute, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow 119454, Russia). ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0340-1638>.

Daniil M. Gorshkov, Correspondence Postgraduate Student, Engineer of the B.A. Dogadkin Chair of Physics and Chemistry of Materials, Physico-Technological Institute, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow 119454, Russia).

Galina M. Kuz'micheva, D.Sc. (Chemistry), Professor of the B.A. Dogadkin Chair of Physics and Chemistry of Materials, Physico-Technological Institute, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow 119454, Russia). ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4458-8013>, ResearcherID A-7602-2014.

Viktor B. Rybakov, Ph.D. (Chemistry), Senior Researcher of the Chair of General Chemistry, Chemical Faculty, M.V. Lomonosov Moscow State University (Vorobyovy Gory, Moscow 119992, Russia).

Для цитирования: Каурова И.А., Горшков Д.М., Кузьмичева Г.М., Рыбаков В.Б. Состав и строение соединений семейства хантита // Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies. 2018. Т. 13. № 6. С. 42–51. DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-6-42-51

For citation: Kaurova I.A., Gorshkov D.M., Kuzmicheva G.M., Rybakov V.B. Composition and structure of the huntite-family compounds. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2018; 13(6): 42-51. (in Russ.). DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-6-42-51

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АЭРОБНЫХ СИНТРОФНЫХ АССОЦИАЦИЙ МИКРООРГАНИЗМОВ ДЛЯ ДЕЗАКТИВАЦИИ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Н.В. Клочкова^{1,@}, А.В. Ананьев¹, Н.Ю. Позднякова¹, А.А. Савельев^{1,2}

¹АО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии», предприятие Госкорпорации «Росатом», Москва 115409, Россия

²Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва 115409, Россия

@Автор для переписки, e-mail: Zelentchev@mail.ru

Целью настоящей работы явилась проверка возможности трансмутации цезия-137 в стабильный изотоп бария при контакте с аэробной синтрофной ассоциацией (СА – конгломерат нескольких тысяч различных видов бактерий, простейших и грибов, живущих в симбиозе друг с другом) в растворе, содержащем набор макро- и микроэлементов в качестве биологической питательной среды. Исследование проводили последовательно на двух различных СА. Обнаружено явление биосорбции цезия-137 в диапазоне pH 7.7–8.6 обеими СА, однако трансмутации цезия-137 экспериментально не выявлено. Найдена зависимость сорбционной емкости синтрофной ассоциации от времени, и рассчитано распределение цезия-137 в жидкой фазе и фазе СА в зависимости от времени. Продемонстрирована возможность получения смеси СА, способной селективно извлекать и концентрировать заданные радионуклиды из жидкой фазы. Полученные результаты могут стать основой создания технологии переработки и кондиционирования низкоактивных жидких радиоактивных изотопов (РАО) за счет перевода основной массы радиоизотопов в фазу СА – так называемый «наносорбент биологического происхождения», сопровождающегося многократным уменьшением их объема. Предлагаемая технология по экономичности и экологичности будет значительно превосходить известные сорбционные процессы, в которых применяются синтетические сорбенты. В качестве аналога по аппаратному оформлению технологии очистки РАО при использовании наносорбентов биологического происхождения может служить процесс BIOX-технологии – окисления сульфидных руд и концентратов, основанный на деятельности хемолитотрофных бактерий, которые переводят нерастворимые сульфиды металлов в растворимые сульфаты.

Ключевые слова: аэробная синтрофная ассоциация, сорбция, жидкие радиоактивные отходы, гамма-спектрометрический метод анализа, биореактор.

USING AEROBIC SYNTROPHIC ASSOCIATIONS OF MICROORGANISMS FOR THE DECONTAMINATION OF LIQUID RADIOACTIVE WASTE

N.V. Klochkova^{1,@}, A.V. Ananyev¹, N.Yu. Pozdnyakova¹, A.A. Savelyev^{1,2}

¹All-Russian Research Institute of Chemical Technology, Enterprise of ROSATOM, Moscow 115409, Russia

²National Research Nuclear University «MePhI», Moscow 115409, Russia

@Corresponding author e-mail: Zelentchev@mail.ru

The primary objective of the study was to test the possibility of cesium-137 transmutation into a stable barium isotope in contact with an aerobic syntrophic association (SA – a conglomerate of several thousands of different species of bacteria, protozoa and fungi living in symbiosis with each other) together with a set of macro- and microelements. The study was performed sequentially on two different SA. In the course of the work, the transmutation of cesium-137 into stable barium with the use of SA was not experimentally revealed, but the phenomenon of cesium-137 biosorption by both SA was detected to different degrees. In the course of the experiment the possibility of cesium-137 sorption by SA from the solution in the pH range of 7.7 – 8.6 was shown. In the process of the work, the time dependence of cesium-137 distribution in the liquid phase and the phase of SA was determined. The time dependence of the sorption capacity of the syntrophic association was revealed. With further continuation of the study, it is possible to obtain a mixture of SA capable of selectively extracting and concentrating prescribed radionuclides from the liquid phase. The result of this work may be the development of a technology for processing and conditioning low-level liquid radioactive waste (RW) by transferring the bulk of radioisotopes in the phase of SA (the so-called "nanosorbent of biological origin"), with multiple volume reduction. The cost of such a technology compared to existing technologies using synthetic sorbents should be several times less due to the cheapness of the SA and the reagents required for it. Besides, the new technology is more environmentally friendly. The process of biotechnology-oxidation of sulfide ores and concentrates based on the activity of chemolithotrophic bacteria that translate insoluble metal sulfides into soluble metal sulfates can serve as analogue for hardware design of RW purification technology using nanosorbent of biological origin.

Keywords: aerobic syntrophic association, sorption, liquid radioactive waste, gamma-spectrometric analysis method, bioreactor.

Введение

В последние годы в научных кругах идет активное обсуждение возможности трансмутации радионуклидов в стабильные изотопы при контакте с аэробными синтрофными ассоциациями¹ (СА, конгломерат нескольких тысяч различных видов бактерий, простейших и грибов, живущих в симбиозе друг с другом) в растворе, содержащем набор макро- и микроэлементов в качестве биологической питательной среды [1–9]. Известно, что СА отличаются высокой степенью адаптации к окружающей среде. Например, они живут в химически агрессивных средах, в которых обычные бактерии не выживают, и выдерживают достаточно сильное радиационное воздействие, которое обычные микробиологические культуры не выдерживают. В случае подтверждения данных о возможности подобной трансмутации это явление возможно было бы использовать для корректировки изотопного состава радиоактивных отходов (РАО), таких, как, например, вода специальных прачечных РосРАО, с целью снижения потенциальной опасности радиоактивных отходов для окружающей среды.

Целью настоящей работы первоначально являлась проверка представленной в работе [10] информации по трансмутации. Работу проводили в два этапа на различных СА (СА1 и СА2). Выбор смеси для

проведения исследования осуществляла автор идеи о возможности трансмутации, старший научный сотрудник Физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, кандидат физико-математических наук А.А. Корнилова. В процессе исследования, на основании анализа полученных результатов цель работы трансформировалась: нам представлялось необходимым продемонстрировать возможность использования аэробной синтрофной ассоциации в качестве наносорбента биологического происхождения на примере сорбции цезия-137 из раствора.

В соответствии с утвержденной программой-методикой проведения исследования эксперимент был начат на кафедре химической энзимологии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова и далее продолжен в испытательной лаборатории радиационного контроля Ведущего научно-исследовательского института химической технологии Госкорпорации «Росатом» (ИЛРК АО «ВНИИХТ»).

Экспериментальная часть

Для проверки жизнеспособности синтрофной ассоциации и воспроизводимости экспериментов в шесть пластиковых биореакторов емкостью 1 л, через которые круглосуточно барботировали воздух (расход ~ 1.5 л/мин), помещали СА1 с питательным раствором, общий объем содержимого каждого биореактора составил 0.75 л. На 4-е сутки на основании определения полноты трансформации глюкозы и общего органического вещества был сделан вывод о жизнеспособности СА1 во всех шести биореакторах.

¹Андреев С.Н. Доклад на заседании постоянного научного семинара в Институте общей физики РАН им А.М. Прохорова 06.06.2016 [электронный ресурс]. URL: <https://regnum.ru/news/2165960.html>.

Далее, в ИЛРК АО «ВНИИХТ» во все биореакторы внесли по 1 мл азотнокислого раствора цезия-137, имитирующего РАО. В качестве контрольного использовали биореактор № 7, содержащий только питательную среду и азотнокислый раствор цезия-137 без микробиологической культуры (рис. 1).



Рис. 1. Проведение экспериментов с использованием СА.

Для оценки микроуноса цезия-137 при барботаже воздухом к биореактору № 7 была подключена ловушка, заполненная силикагелем. Величина активности цезия-137 во всех биореакторах составляла 16.5 ± 0.7 кБк. pH среды в ходе эксперимента поддерживали в диапазоне от 6.9 до 7.6, для чего использовали гидрофосфат натрия 12-водный ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12\text{H}_2\text{O}$). Температуру в помещении при проведении эксперимента поддерживали в диапазоне от 23 до 25 °C.

При работе со второй синтрофной ассоциацией (СА2) исследование проводили в аналогичных усло-

виях с тремя параллельными биореакторами, а величина активности цезия-137 в них составляла 15.5 ± 0.5 кБк.

Измерение величины активности цезия-137 в биореакторах проводили каждые 2-3 дня. Время контакта обеих синтрофных ассоциаций с цезием-137 составило по 30 дн. для каждой.

Анализ содержимого биореакторов на цезий-137 проводили гамма-спектрометрическим методом с использованием автоматизированного спектрометра Гамма-1П (ЗАО «НПЦ «Аспект») с широкополосным детектором из особо чистого германия типа BE 2820 фирмы «Canberra». При измерении величины активности цезия-137 использовали гамма-линию 661.65 кэВ. Измерение производили в геометрии флакон-750 по 600 секунд по три параллельных измерения, устанавливая каждый биореактор в свинцовый защитный блок гамма-спектрометра с барботажем воздухом для гомогенизации содержимого [11]. Погрешность каждого измерения составляла ~6%. Интерпретацию данных выполняли с применением методов математической статистики в соответствии с ГОСТ 8.207-76² и рекомендациями [12] посредством программного обеспечения Microsoft Excel for Windows.

Результаты и их обсуждение

Результаты измерений величины активности цезия-137 для СА1 при барботаже воздухом представлены в табл. 1.

Таблица 1. Изменение величины активности цезия-137 в присутствии СА1

№	Даты измерений								
	14.11.16 1-й день	16.11.16 3-й день	18.11.16 5-й день	21.11.16 8-й день	24.11.16 11-й день	28.11.16 15-й день	01.12.16 18-й день	05.12.16 22-й день	Среднее за опыт
1	16.2 ± 0.7	17.0 ± 0.6	16.4 ± 0.6	16.5 ± 0.6	16.3 ± 0.6	16.1 ± 0.6	16.4 ± 0.6	16.5 ± 0.6	16.4 ± 0.3
2	16.9 ± 0.6	16.4 ± 0.6	16.7 ± 0.6	16.3 ± 0.6	16.2 ± 0.6	16.2 ± 0.6	16.4 ± 0.6	16.1 ± 0.6	16.4 ± 0.3
3	16.0 ± 0.6	16.4 ± 0.6	16.6 ± 0.6	16.2 ± 0.6	16.1 ± 0.6	15.8 ± 0.6	15.7 ± 0.5	15.6 ± 0.6	16.0 ± 0.3
4	15.9 ± 0.6	16.4 ± 0.6	16.3 ± 0.6	16.4 ± 0.6	16.4 ± 0.6	15.8 ± 0.6	16.5 ± 0.6	16.0 ± 0.6	16.2 ± 0.3
5	16.2 ± 0.6	16.3 ± 0.6	16.4 ± 0.6	16.4 ± 0.6	16.2 ± 0.6	15.8 ± 0.6	16.0 ± 0.6	16.3 ± 0.6	16.2 ± 0.3
6	16.4 ± 0.6	16.4 ± 0.6	16.6 ± 0.6	16.1 ± 0.6	16.2 ± 0.6	15.9 ± 0.6	16.3 ± 0.6	16.3 ± 0.6	16.3 ± 0.3
7	16.5 ± 0.7	17.2 ± 0.6	16.4 ± 0.6	16.9 ± 0.6	16.5 ± 0.6	16.7 ± 0.6	16.8 ± 0.6	16.4 ± 0.6	16.7 ± 0.3

Из данных, представленных в табл. 1, следует, что величина активности цезия-137 при контакте с СА1 меняется незначительно: имеет место снижение величины активности цезия-137 в каждом биореакторе на величину порядка 150–200 Бк, что, по нашему мнению, обусловлено наливанием СА1 на электрод при измерении pH среды.

Установлено, что за все время опыта из биореактора № 7 (холостой) вынесено не более 0.8 ± 0.4 Бк цезия-137 за счет барботирования его содержимого воздухом. Расчет материального баланса с учетом вышеуказанных потерь цезия-137 из биореакторов в

ходе проведения эксперимента показал, что величина активности цезия-137 в содержимом биореакторов не менялась и находилась в течение всего времени проведения исследования в доверительном интервале погрешности измерений его исходной величины активности.

Таким образом, предположение о трансмутации цезия-137 при контакте с СА1 [13] не подтвердилось.

²ГОСТ 8.207-76. Государственная система обеспечения единства измерений. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. М.: Стандартинформ, 2008.

Явление биосорбции известно еще с 1951 года, когда были опубликованы результаты самых первых работ по применению микроорганизмов в качестве сорбентов тяжелых металлов из сточных и природных вод [14]. Поскольку наш коллектив работал со сверхассоциацией бактерий, простейших и грибов, мы сочли целесообразным проверить способность ассоциации СА1 к сорбции Cs-137. Чтобы косвенно

оценить величину сорбции цезия-137 синтрофной ассоциацией СА1, измерение величины активности цезия-137 проводили без барботажа биореакторов воздухом, т.е. когда происходит разделение на фазу СА, оседающую на дно биореактора, и жидкую фазу. В табл. 2 представлены результаты измерений величины активности цезия-137 в биореакторах в статическом режиме без барботажа воздухом.

Таблица 2. Величина активности цезия-137, кБк, в биореакторах, измеренная в статическом режиме, в фазе СА1

№ биореактора	Даты измерений					
	18.11.16 5-й день	21.11.16 8-й день	24.11.16 11-й день	28.11.16 15-й день	01.12.16 18-й день	05.12.16 22-й день
1	–	26.0±0.9	28.5±1.0	26.7±0.9	24.7±0.9	20.6±0.7
2	–	27.1±0.9	25.8±0.9	23.5±0.8	22.6±0.8	18.6±0.6
3	–	27.9±1.0	25.2±0.9	24.0±0.8	23.3±0.8	21.7±0.8
4	–	26.3±0.9	23.8±0.8	20.7±0.7	20.0±0.7	18.3±0.6
5	–	27.3±0.9	24.3±0.8	21.3±0.7	23.0±0.8	20.2±0.7
6	20.8±0.9	28.7±0.9	29.6±1.0	24.6±0.9	23.0±0.8	22.8±0.8

Очевидно (табл. 2), что на 8-й день (а, скорее всего, с самого начала эксперимента) наблюдалось нарастание величины активности цезия-137 в фазе СА1, а затем происходило постепенное ее снижение.

На 11-й день эксперимента при проведении опыта по оценке эффективности усвояемости глюкозы,

используемой для питания СА1, была измерена величина активности цезия-137 в отцентрифугированных растворах из биореакторов. Сравнительные результаты изменения величины активности цезия-137 в жидкой фазе и фазе СА1 в середине и в конце опыта представлены в табл. 3 для всех шести биореакторов.

Таблица 3. Содержание цезия-137 в жидкой фазе в зависимости от времени их контакта и фазе СА1 после завершения эксперимента

№ биореактора	25.11.2016 (12-й день)	12.12.2016 (после завершения эксперимента)	
	Жидкая фаза А, кБк	Жидкая фаза А, кБк	СА1, А, кБк
1	4.4±0.3	15.4±0.6	1.10±0.06
2	8.6±0.5	14.2±0.5	1.80±0.09
3	7.4±0.5	15.1±0.6	1.30±0.08
4	6.2±0.4	14.9±0.5	1.70±0.08
5	10.1±0.6	14.2±0.5	1.20±0.07
6	8.7±0.5	14.5±0.5	2.10±0.09

Приведенные в табл. 3 величины активности цезия-137 в жидкой фазе в середине и в конце эксперимента подтверждают данные, представленные в табл. 2: начиная с 13-го дня эксперимента, цезий-137 начал переходить в жидкую фазу. По всей видимости, по каким-либо причинам, которые еще необходимо выявить, активность групп, которые удерживали цезий в структуре СА1, стала уменьшаться.

В табл. 4 показаны расчетные значения коэффициентов распределения, полученные по результатам измерений, суммированных в табл. 3. Все расчеты выполнены на влажную (не менее 45%) фазу СА1 после центрифугирования со скоростью 8000 об./мин.

Проанализировав значения коэффициентов распределения, представленные в табл. 4, можно сделать вывод, что предположение о сорбционной способности СА1 справедливо. Однако основная масса цезия-137 в конце опыта перешла в жидкую фазу. К сожалению, путем центрифугирования разделить нацело обе фазы – жидкую и содержащую СА1 – не удалось.

При работе с СА2 также подтвердились данные об отсутствии трансмутации. Единственным отличием от опыта с СА1 стало уменьшение величины активности цезия-137 в начале эксперимента. Причиной временного уменьшения величины активности цезия-137 содержимого биореакторов оказалась

способность СА2 удерживать пузырьки воздуха, способность к флотации, которая не позволяла даже при барботаже воздухом достичь однородности содержимого биореакторов по объему. Как только масса СА2 выросла в достаточном количестве для достижения однородности содержимого биореактора при его барботировании, данный эффект исчез.

Для изучения сорбции СА2 содержимое биореактора с маркировкой ВН-1 было решено считать контрольным опытом. С этим биореактором никаких манипуляций не проводили. Все действия по поддержанию жизнедеятельности СА2 проводили так же, как и с СА1. Содержимое биореактора с маркировкой ВН-5 (СА2 с питательным раствором и цезий-137) гомогенизировали путем интенсивного перемешивания и разделили пополам. Одну половину содержимого перемещали в новый биореактор с маркировкой ВН-5*. В обоих биореакторах объем доводили до метки 750 мл водопроводной водой, отстоянной в течение двух дней, и рН – до 7.9 путем добавления гидрофосфата натрия 12-водного. Разделение фазы СА2 проводили для увеличения жизненного пространства и стимулирования прироста биомассы и, как следствие, повышения сорбционной способности СА2.

Содержащуюся в биореакторе с маркировкой ВН-6 биомассу заменяли через каждые 6–10 дней с измерением величины активности цезия-137 в отцентрифугированных фазах биомассы СА2 и осветленного раствора. Цель замены СА2 на свежую биомассу – ускорить сорбционный процесс и попытаться в конце опыта получить в этом биореакторе раствор, содержащий единицы беккерелей цезия-137. В начале проведения эксперимента идея полностью себя оправдала: при первой замене в биореакторе ВН-6 (30.01.2017 г.) фаза СА2 сорбировала 4.2 кБк цезия-137. С уменьшением активности при второй замене 06.02.2017 г. фаза СА2 сорбировала уже 8.4 кБк цезия-137. Ожидания, что при третьей замене

16.02.2017 г. фазе СА2 удастся сорбировать почти всю оставшуюся в биореакторе ВН-6 активность цезия-137, не оправдались (табл. 5). В биореакторе стал развиваться другой вид бактерий, что обусловлено, по нашему мнению, изменением диапазона рН среды. Как выяснилось опытным путем, нужный вид бактерий из СА2 лучше вырастает в диапазоне рН от 7.6 до 8.5. В тот же день, 16.02.2017 г., биомассу СА2 заменили на свежую в остальных биореакторах. Результаты измеренной величины активности цезия-137 в фазе СА2 и водной фазе для каждого биореактора представлены в табл. 5.

Кроме того, 16 февраля 2017 г. в процессе перевозки свежей биокультуры СА2 для замены ее во всех биореакторах она была о заморожена (температура -23 °С). Данный факт выявили в процессе измерений активности цезия-137 в осветленной жидкой фазе и в биомассе СА2 22.02.2017 г. (табл. 5). Оказалось, что более всего пострадала от низких температур часть биомассы СА2, помещенная в биореактор ВН-6. Такой вывод мы сделали вследствие отсутствия прироста биомассы СА2 в биореакторе ВН-6. Раствор в этом биореакторе начал пениться из-за разложения мертвой массы СА2. Поэтому эксперимент в биореакторе с маркировкой ВН-6 был прекращен. Из данных, полученных при измерении величины активности цезия-137 в мертвой массе СА2 (табл. 5), сделан вывод, что она также обладает небольшой сорбционной способностью.

В связи с тем, что замороженная масса СА2 была в указанный выше день помещена во все биореакторы, и в остальных прирост при следующей ее выгрузке находился в диапазоне от 30 до 80% к исходному значению, мы сделали вывод, что жесткий контроль за температурой окружающей среды в пределах 1–2 °С является излишним, и СА2 обладает высокой степенью выживаемости в широком диапазоне температур от -20 до +25 °С.

Таблица 5. Баланс по распределению цезия-137, кБк, в фазе СА2 и жидкой фазе и в дни выгрузки фазы СА2

№ биореактора	Дата измерений					
	16.02.2017		22.02.2017		03.03.2017	
	СА2	Жидкая фаза	СА2	Жидкая фаза	СА2	Жидкая фаза
ВН-1	11.4±4.0	4.3±0.2	2.3±0.2	1.7±0.1	0.6±0.1	0.7±0.1
½ ВН-5	6.2±0.2	1.7±0.1	1.0±0.1	0.6±0.1	0.30±0.02	0.2±0.1
½ ВН-5*	6.0±0.2	1.4±0.1	1.0±0.1	0.7±0.1	0.30±0.02	0.3±0.1
ВН-6	1.2±0.1	1.6±0.1	0.3±0.1	0.8±0.1	опыт завершен	

Чтобы проверить материальный баланс по цезию-137 по завершению эксперимента, суммировали количество сорбированного цезия-137 фазой СА2 на каждый день ее выгрузки и оставшегося цезия-137 в фазе раствора на 03.03.2017 г. для каждого биореактора (табл. 5). Сумма активности цезия-137 соста-

вила, кБк: для биореактора ВН-1 – 14.3±0.5, ВН-5 – 7.4±0.3, для ВН-5* – 7.3±0.3 (что в сумме для исходного до деления содержимого биореактора ВН-5 дало 14.7±0.3 кБк), ВН-6 – 14.2±0.5 кБк. При учете потерь, которые контролировались и описаны при работе с СА1, материальный баланс по всем биоре-

акторам с исходной величиной цезия-137 в каждом биореакторе по 15.5 ± 0.5 Бк полностью совпал.

По окончании опыта в жидкой фазе биореакторов остался цезий-137 в сопоставимых количествах: для ВН-1 – 0.7 кБк, ВН-6 – 0.8 кБк (опыт закончили на две недели раньше), ВН-5 – 0.5 кБк (по сумме 2-х биореакторов).

Стоит отметить, что поставленная цель – довести содержание цезия-137 в растворе биореактора до единиц беккерелей не была достигнута. Одной из причин, по всей видимости, явилась редкая по времени замена биомассы СА2. Так как СА2 – это симбиоз живых бактерий, простейших и грибов, в процессе их жизнедеятельности в замкнутом объеме начинают накапливаться отходы жизнедеятельности, которыми они дополнительно отравляются, не считая их контакта с цезием-137. Кроме того, для ускорения процесса сорбции необходимо вводить в раствор, содержащий цезий-137, биомассу СА уже в селективно выращенной форме, наиболее предрасположенной к сорбции заданного изотопа. Отсюда следует вывод о необходимости выработки правильного алгоритма подкормки и выращивания СА и нахождения оптимальным путем оптимального диапазона pH среды.

На рис. 2 представлена зависимость величины удельной активности цезия-137 в фазе СА2 от времени контакта с раствором, содержащим цезий-137.

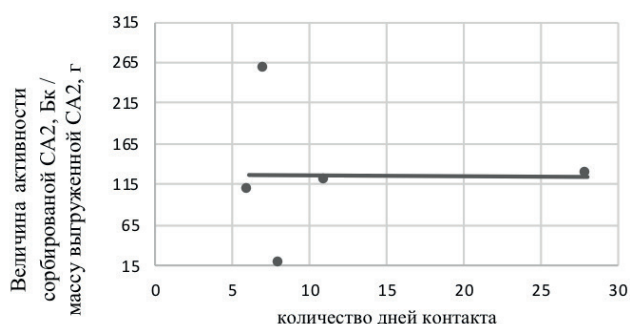


Рис. 2. Зависимость величины удельной активности цезия-137 в фазе СА2 от времени, Бк/г.

Минимальное значение удельной активности цезия-137 в фазе СА2 (Бк/г) соответствует замороженной биомассе, а максимальное – результату от 06.02.2017 г., когда, вероятнее всего, в биореакторе преобладал другой вид бактерий. Из анализа полу-

ченной зависимости можно заключить, что величина активности цезия-137 в фазе СА2 является практически постоянной. Данный факт говорит о падении величины активности цезия-137 в дезактивируемом растворе прямо пропорционально скорости роста биомассы СА2.

Заключение

Выполненное исследование показало отсутствие трансмутации Cs-137 при его контакте с синтрофными ассоциациями и возможность использования последних для дезактивации низкоактивных РАО.

Дальнейшее продолжение исследований открывает возможности для получения смеси СА, способной селективно извлекать и концентрировать заданные радионуклиды из жидкой фазы. В случае получения подобной смеси синтрофных ассоциаций появится возможность разработки технологии переработки и кондиционирования жидких РАО за счет перевода основной массы радиоизотопов в фазу СА (так называемый «наносорбент биологического происхождения») с многократным уменьшением объема и массы, так как при процессе лиофилизации СА теряют свой вес на порядок. Стоимость подобной высокотехнологичной технологии по сравнению с существующими, использующими синтетические сорбенты, должна быть в разы меньше за счет дешевизны самих СА и необходимых реагентов для поддержания их жизнедеятельности. В качестве аналога по аппаратному оформлению технологии очистки РАО при использовании наносорбентов биологического происхождения может служить процесс ВЮХ-технологии – окисление сульфидных руд и концентратов, основанное на деятельности хемолитотрофных бактерий, которые переводят нерастворимые сульфиды металлов в растворимые сульфаты.

Работа выполнена в Испытательной лаборатории радиационного контроля Ведущего научно-исследовательского института химической технологии Госкорпорации «Росатом» (ИЛРК АО «ВНИИХТ») и на кафедре химической энзимологии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Список литературы:

1. Vysotskii V.I., Kornilova A.A. Transmutation of stable isotopes and deactivation of radioactive waste in growing biological systems // *Ann. Nucl. Energy*. 2013. V. 62. P. 626–633.
2. Barmina E.V., Simakin A.V., Shafeev G.A. Laser-induced caesium-137 decay // *Quantum Electronics*. 2014. V. 44. № 8. P. 791–792.
3. Уруцкоев Л.И., Рухадзе А.А., Филиппов

References:

1. Vysotskii V.I., Kornilova A.A. Transmutation of stable isotopes and deactivation of radioactive waste in growing biological systems. *Annals of Nuclear Energy*. 2013; 62: 626-633.
2. Barmina E.V., Simakin A.V., Shafeev G.A. Laser-induced caesium-137 decay. *Quantum Electronics*. 2014; 44(8): 791-792.
3. Urutskoev L.I., Rukhadze A.A., Filippov

Д.В., Бирюков А.О., Шпаковский Т.В., Стешенко Г.К., Марколия А.А., Алабин К.А., Леванов А.А., Белоус П.В. Исследование спектрального состава оптического излучения при электрическом взрыве вольфрамовой проволоки // Краткие сообщения по физике ФИАН. 2012. № 7. С. 13–18.

4. Симакин А.В., Шафеев Г.А. Влияние лазерного облучения наночастиц в водных растворах соли урана на активность нуклидов // Квантовая электроника. 2011. Т. 41. № 7. С. 614–618.

5. Высоцкий В.И., Корнилова А.А. Ядерный синтез и трансмутация изотопов в биологических системах. М.: Мир, 2003. 305 с.

6. Vysotskii V.I., Kornilova A.A., Samoylenko I.I. Observation and mass-spectroscopy study of controlled transmutation of intermediate mass isotopes in growing biological cultures // *Infinite Energy*. 2001. V. 6. № 36. P. 64–68.

7. Vysotskii V.I., Kornilova A.A., Samoylenko I.I. Experimental discovery and investigation of the phenomenon of nuclear transmutation of isotopes in growing biological cultures // *Cold Fusion and New Energy Technology*. 1996. V. 2. № 10. P. 63–66.

8. Wendt G.L., Irion C.E. Experimental attempts to decompose tungsten at high temperatures // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 44. P. 1887–1894.

9. Додонов В.В., Манько В.И. Инварианты и эволюция нестационарных квантовых систем // Труды ФИАН. Т. 183. М.: Изд-во АН СССР, 1987. 286 с.

10. Vysotskii V.I., Kornilova A.A. Nuclear transmutation of stable and radioactive isotopes in biological systems: Monograph. New Delhi: Pentagon Press, 2010. 192 p.

11. Бушуев А.В., Петрова Е.В., Кожин А.Ф. Практическая гамма-спектрометрия: Учебное пособие. М.: МИФИ, 2006. 124 с.

12. Колыбанов К.Ю., Кузин Р.Е., Писаненко С.С., Таиров Т.Н. Информационная система типовой испытательной лаборатории радиационного контроля // Тонкие химические технологии. 2018. Т. 13. № 4. С. 74–80.

13. Милютин В.В., Каптаков В.О., Ананьев А.В., Ключкова Н.В., Позднякова Н.Ю., Савельев А.А. О биологической трансмутации радионуклидов // Тезисы IX Всероссийской конференции по радиохимии «Радиохимия - 2018». Санкт-Петербург, Россия, 2018. С. 85.

14. Ullrich A.H., Smith M.W. The biosorption process of sewage and waste treatment // *Sewage Ind. Wastes*. 1951. V. 23. P. 1248-1253.

D.V., Biryukov A. O., Alabin K.A., Rukhadze A.A., Shpakovskii T.V., Steshenko G.K., Levanov A.A., Belous P.V., Markoliya A.A. Study of the spectral composition of optical radiation during electrical explosion of a tungsten wire. *Bulletin of the Lebedev Physics Institute*. 2012; 39(7): 199-203. (in Russ.)

4. Simakin A.V., Shafeev G.A. Effect of laser irradiation of nanoparticles in aqueous uranium salt solutions on nuclide activity. *Kvantovaya elektronika* (Quantum Electronics). 2011; 41(7): 614-618. (in Russ.)

5. Vysotskii V.I., Kornilova A.A. Nuclear fusion and transmutation of isotopes in biological systems. Moscow.: Mir Publ., 2003. 305 p. (in Russ.)

6. Vysotskii V.I., Kornilova A.A., Samoylenko I.I. Observation and mass-spectroscopy study of controlled transmutation of intermediate mass isotopes in growing biological cultures. *Infinite Energy*. 2001; 6(36): 64-68.

7. Vysotskii V.I., Kornilova A.A., Samoylenko I.I. Experimental discovery and investigation of the phenomenon of nuclear transmutation of isotopes in growing biological cultures. *Cold Fusion and New Energy Technology*. 1996; 2(10): 63-66.

8. Wendt G.L., Irion C.E. Experimental attempts to decompose tungsten at high temperatures. *J. Am. Chem. Soc.* 1992; 44: 1887-1894.

9. Dodonov V.V., Manko V.I. Invariants and evolution of nonstationary quantum systems. *Trudy FIAN* (FIAN Proceedings). Moscow: Nauka Publ., 1987. Vol. 183. 286 p. (in Russ.)

10. Vysotskii V.I., Kornilova A.A. Nuclear transmutation of stable and radioactive isotopes in biological systems. Monograph. New Delhi: Pentagon Press, 2010. 192 p.

11. Bushuev A.V., Petrova E.V., Kozhin A.F. Practical gamma-ray spectrometry. Moscow: MIFI (MEPhI) Publ., 2006. 124 p. (in Russ.)

12. Kolybanov K.Yu., Kuzin R.E., Pisanenko S.S., Takhirov T.N. Information system of testing laboratory for radiation control. *Tonkiye khimicheskiye tekhnologii* (Fine chemical technologies). 2018; 13(4): 74-80. (in Russ.)

13. Milyutin V.V., Kaptsov V.O., Ananiev A.V., Klochkova N.V., Pozdnyakova N.Yu., Savelyev A.A. About the biological transmutation of radionuclides. In: Proceed. IX Russ. Conf. on Radiochemistry "Radiochemistry - 2018". Russia, Saint-Petersburg, 2018. P. 85. (in Russ.)

14. Ullrich A.H., Smith M.W. The biosorption process of sewage and waste treatment. *Sewage Ind. Wastes*. 1951; 23: 1248-1253.

Об авторах:

Клочкова Наталья Владимировна, кандидат биологических наук, начальник испытательной лаборатории радиационного контроля (ИЛРК) АО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии», предприятие Госкорпорации «Росатом», АО «ВНИИХТ» (115409, Россия, Москва, Каширское ш., д. 33).

Ананьев Алексей Владиленович, доктор химических наук, директор по научной работе АО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии», предприятие Госкорпорации «Росатом», АО «ВНИИХТ» (115409, г. Москва, Каширское шоссе 33)

Позднякова Наталья Юрьевна, ведущий инженер испытательной лаборатории радиационного контроля (ИЛРК) АО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии», предприятие Госкорпорации «Росатом», АО «ВНИИХТ» (115409, Россия, Москва, Каширское ш., д. 33).

Савельев Александр Александрович, аспирант, Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»; научный сотрудник испытательной лаборатории радиационного контроля (ИЛРК) АО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии», предприятие Госкорпорации «Росатом», АО «ВНИИХТ» (115409, Россия, Москва, Каширское ш., д. 33).

About the authors:

Natalia V. Klochkova, Ph.D. (Biology), Head of the Testing Laboratory of Radiation Control, All-Russian Research Institute of Chemical Technology, Enterprise of ROSATOM, (33, Kashirskoe sh., Moscow 115409, Russia).

Alexey V. Ananiev, D.Sc. (Chemistry), Director for Scientific Work, All-Russian Research Institute of Chemical Technology, Enterprise of ROSATOM, (33, Kashirskoe sh., Moscow 115409, Russia).

Natalia Yu. Pozdnyakova, Leading Engineer of the Testing Laboratory of Radiation Control, All-Russian Research Institute of Chemical Technology, Enterprise of ROSATOM, (33, Kashirskoe sh., Moscow 115409, Russia).

Alexander A. Savelyev, Postgraduate Student of the National Research Nuclear University "MEPhI"; Research Officer of the Testing Laboratory for Radiation Control, All-Russian Research Institute of Chemical Technology, Enterprise of ROSATOM, (33, Kashirskoe sh., Moscow 115409, Russia).

Для цитирования: Клочкова Н.В., Ананьев А.В., Позднякова Н.Ю., Савельев А.А. Возможность использования аэробных синтрофных ассоциаций микроорганизмов для дезактивации жидких радиоактивных отходов // Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies. 2018. Т. 13. № 6. С. 52–59. DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-6-52-59

For citation: Klochkova N.V., Ananyev A.V., Pozdnyakova N.Yu., Savelyev A.A. Using aerobic syntrophic associations of microorganisms for the decontamination of liquid radioactive waste. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2018; 13(6): 52-59. (in Russ.). DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-6-52-59

КОНКУРЕНЦИЯ КИСЛОРОД- И АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ДОНОРНЫХ ЛИГАНДОВ
ПРИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ МЕДИ С 2-(ФЕНИЛ-4-ХЛОРФЕНИЛАЦЕТИЛ)-
ИНДАНДИОНОМ-1,3

Л.А. Носикова¹, А.Н. Кочетов^{1,@}, З.А. Кудряшова¹, А.Ю. Цивадзе²

¹МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва 119991, Россия

@Автор для переписки, e-mail: kochchem@mail.ru

Взаимодействием CuCl и 2-(фенил-4-хлорфенилацетил)индандиона-1,3 (HL , $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{ClO}_3$) в смеси органических растворителей (CH_3CN , EtOH , Py) получен кристаллический сольватированный комплекс меди(III) состава $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{L})_2] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (**I**). Выделенное соединение исследовано методами РСА и ИКС. Параметры кристаллической решетки (**I**): пр. гр. $\text{P2}_1/\text{c}$, $a = 14.982(1)$, $b = 14.558(1)$, $c = 20.608(2)$ Å; $\beta = 105.176(2)^\circ$; $Z = 4$ ($Z' = 1$). Установлено, что структурными единицами в кристаллической решетке полученного соединения служат попарно расположенные в пространстве нейтральные плоскоквадратные координационные сферы Cu(III) с цис-ориентированными депротонированными индандионатными лигандами. Согласно данным РСА, одна молекула EtOH входит во внутреннюю сферу комплекса ($\text{KЧ меди(III)} = 5$), а вторая – является мостиком, который связывает координационные центры водородными связями, возникающими между атомом водорода гидроксогруппы координированного спирта и атомом кислорода кетогруппы соседнего бис-хелата, и образуется псевдодимерная структура. Молекулы ацетонитрила, входящие в состав смешенного растворителя, не участвуют в комплексообразовании и не образуют сольватов. Таким образом, выявлено, что в ходе синтеза из хлорида меди(I) образуется комплекс меди(III). Показано, что при использовании в качестве исходного соединения иодида меди(I) в среде этанола в присутствии пиридина образование хелата с депротонированным лигандом HL не наблюдается.

Ключевые слова: медь(I), медь(III), координационные соединения, 2-(ацетил)индандион-1,3, 2-(дифенилацетил)индандион-1,3, 2-(фенил-4-хлорфенилацетил)индандион-1,3, циклические трикарбонильные соединения, РСА, ИК-спектроскопия.

COMPETITION OF OXYGEN- AND NITROGEN-DONOR LIGANDS IN THE
SYNTHESIS OF COMPLEX COMPOUNDS OF COPPER WITH 2-(PHENYL-
4-CHLOROPHENYLACETYL)INDANDIONE-1,3

L.A. Nosikova¹, A.N. Kochetov^{1,@}, Z.A. Kudryashova¹, A.Yu. Tsivadze²

¹MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

²A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences (IPCE RAS), Moscow 119991, Russia

@Corresponding author e-mail: kochchem@mail.ru

The interaction of CuCl and 2-(phenyl-4-chlorophenylacetyl)indandione-1,3 (HL, $C_{23}H_{15}ClO_3$) in a mixed organic solvent (CH_3CN , C_5H_5N , EtOH) gave a solvated crystal complex of copper(II) of composition $[Cu(C_2H_5OH)(L)_2] \cdot C_2H_5OH$ (**I**). The isolated compound was investigated by X-ray and IR spectroscopy methods. Lattice parameters of (**I**): space gr. $P2_1/c$, $a = 14.982(1)$, $b = 14.558(1)$, $c = 20.608(2)$ Å; $\beta = 105.176(2)^\circ$; $Z = 4$ ($Z' = 1$). It is established that the structural units in the crystal structure of the obtained compounds are the neutral square-planar coordination spheres of Cu(II) with cis-oriented deprotonated indandionate ligands L. The spheres are located in the space pairwise. One molecule of EtOH is included in the internal sphere of the complex, and the second is a bridge that unites the coordination centers due to the hydrogen bonds between the hydrogen atom of the hydroxo group of the coordinated alcohol and the O-atom of the keto group of the adjacent bis-chelate. This results in a dimer structure. At the same time, in addition to ethanol, molecules of other co-solvents (CH_3CN , C_5H_5N) do not participate in complex formation and do not form solvates. It was found that a copper(II) complex is formed from copper(I) chloride. When using copper(I) iodide as a starting compound in ethanol in the presence of pyridine the formation of the chelate with the deprotonated ligand HL is not observed.

Keywords: copper(I), copper(II), coordination compounds, 2-(acetyl)indandion-1,3, 2-(diphenylacetyl)indandion-1,3, 2-(phenyl-4-chlorophenylacetyl)indandione-1,3, cyclic tricarbonyl compounds, X-ray, IR spectroscopy.

Введение

Комплексные соединения переходных элементов с производными циклических β, β' -трикарбонильных органических лигандов привлекают внимание исследователей сочетанием нескольких факторов, влияющих на строение внутренней координационной сферы: конкуренцией при комплексообразовании различных кето-групп, входящих в состав указанных лигандов, склонностью к дополнению внутренней координационной сферы молекулами N- и O-содержащих растворителей, а также влиянием природы исходного соединения и растворителя на состав и строение образующихся комплексов [1–10]. Зачастую исследователи прибегают к квантово-химическому моделированию внутренней координационной сферы, пытаясь предсказать термодинамически наиболее устойчивые конфигурации [11–13]. Однако далеко не всегда расчеты приводят к удовлетворительным результатам даже при определении геометрии бис-хелатов, поскольку, как правило, для плоскоквадратных комплексов задаются исключительно *транс*-конфигурации.

Комплексные соединения переходных металлов с 2-ацил-производными индандиона-1,3 (HL') описаны в [6, 7, 12, 14, 15]. Исследование структур этих комплексов, выделенных, как правило, из сложных сольвосистем, позволяет отнести их к нескольким группам. Для самой многочисленной группы изученных комплексов, имеющих состав $[M(Solv)_2L']$, где M – Co(II), Ni(II); Solv – молекула донорного растворителя; L' – депротонированный лиганд, характерно экваториальное расположение депротонированных лигандов относительно центрального атома. В отдельных случаях зафиксировано образование смешанных сольватов, но их строение не установлено [7].

Существует другая группа комплексных соединений состава $[M(ДМСО)_2L'] \cdot CHCl_3$, где M = Zn(II), Mn(II); L' – 2-(дифенилацетил)индандион-1,3 (HL"), для которых доказано образование смешанных сольватов. Показано, что они имеют низкосимметричную структуру, в которой депротонированные бидентатно связанные лиганды занимают экваториальные и аксиальную позиции, а несимметричные координационные центры (Zn(II), Mn(II)) образуют цепочечные структуры за счет дополнительных парных контактов C–H...O между молекулами $CHCl_3$ и атомами кислорода лиганда L", координированными к соседним металлоцентрам [14].

Несколько особняком в этом ряду оказались комплексы Cu(II) [11]. Методом PCA подтверждено образование в среде 1,4-диоксана (Solv) олигомерных структур на основе псевдодимерных медьсодержащих фрагментов состава $[Cu(Solv)_{0.5}L']$ [15]. Отметим, что такие структуры характерны именно для комплексов Cu(II).

Ранее нами было выделено и изучено комплексное соединение серебра(I) с 2-(дифенилацетил)индандионом-1,3 (HL") [16], который является ближайшим гомологом 2-(фенил-4-хлорфенилацетил)индандиона-1,3. Обнаружена сравнительно высокая устойчивость его к внешним воздействиям в отличие от неустойчивых β -дикарбонильных соединений (например, с 2,4-пентандионом [17]). Лиганд HL" в этом комплексе координирован к центральному атому серебра через атомы кислорода двух кето-групп. Дополнительно реализуются связи Ag–C [16]. Стоит подчеркнуть, что связи металл–углерод имеют место и в соединениях других металлов в степени окисления +1 с HL", в частности, щелочных – K, Rb, Cs [18–20].

Исходя из вышеизложенного, представлялось целесообразным проследить комплексообразование

меди(I) с индандионатными лигандами, установить состав и строение образующихся комплексов. В качестве модельного брали хлорзамещенный аналог HL", 2-(фенил-4-хлорфенилацетил)индандион-1,3 (HL), который, по нашему мнению, должен исключить возможность связывания атомов металла и углерода его ацильного заместителя. Данными РСА и многочисленными квантово-химическими расчетами показано [16, 21–25], что лиганд HL" имеет енольную форму, а HL является кето-таутомером.

Экспериментальная часть

В качестве исходных соединений для синтеза использовали хлорид меди(I) квалификации «чда» (ГОСТ 4164-74) и 2-(фенил-4-хлорфенилацетил)индандион-1,3 (HL) с содержанием основного вещества 95% производства «LIPHA» (Франция). С целью удаления возможных примесей производных меди(II) из исходного хлорида меди(I) его промывали последовательно небольшими порциями 0.2 М HCl – до обесцвечивания, а затем ацетонитрилом – для удаления следов воды; органический реагент дополнительно очищали перекристаллизацией из ацетонитрила. Органические растворители (этанол, ацетонитрил, пиридин) подвергали перегонке по стандартным методикам [26] для удаления, в первую очередь, следов воды во избежание протекания гидролитических процессов.

Синтез вели в колбе-реакторе с обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой (безводный CaCl_2) на масляной бане по следующей методике. К 17.0 мг (0.177 ммоль) хлорида меди(I) в 30 мл смеси CH_3CN и Py (9:1 по объему) добавляли по каплям в течение 1 ч 67.0 мг (0.178 ммоль) HL в 40 мл смеси CH_3CN и EtOH (2:1 по объему), поддерживая кипение реакционной смеси. Полученный раствор бледно-желтого цвета, охлажденный до комнатной температуры, оставляли в той же колбе на кристаллизацию без доступа воздуха. После выдержки в течение одного месяца раствор приобретал зеленый цвет. Полученные в ходе синтеза кристаллы синтезированного комплекса (I) имели зеленый цвет и призматическую форму¹. Согласно данным химического анализа, его брутто-формула $\text{C}_{50}\text{H}_{40}\text{CuCl}_2\text{O}_8$. Часть выпавших кристаллов отделяли от маточного раствора и исследовали методом ИК-спектроскопии. Образец для РСА отбирали из кристаллов, находившихся под слоем маточного раствора.

ИК-спектры образцов полученного комплекса в виде таблеток в KBr записывали на ИК-Фурье-спектрометре Bruker EQUINOX 55 в диапазоне частот 4000–400 см^{-1} . Монокристалл помещали в дифракто-

¹На воздухе полученные кристаллы быстро светлеют и рассыпаются в порошок, очевидно, теряя EtOH и частично превращаясь в несольватированную форму комплекса.

метр Bruker SMART CCD с координатным детектором (излучение MoK_α) при температуре 100 К. Структуру расшифровывали прямыми методами и уточняли методом наименьших квадратов (МНК) по F2 в анизотропном приближении. Окончательное уточнение структур МНК проводили в полноматричном анизотропном приближении для всех неводородных атомов и в изотропном приближении – для атомов водорода. Расчеты выполняли по программам SHELXS-86 [27] и SHELXL-97 [28]. Кристаллографические параметры, а также параметры расшифровки и уточнения структуры комплекса (I) приведены в табл. 1, а длины связей и углы – в табл. 2.

Таблица 1. Кристаллографические параметры и параметры расшифровки и уточнения структуры синтезированного комплекса (I)

Эмпирическая формула	$\text{C}_{50}\text{H}_{40}\text{CuCl}_2\text{O}_8$
М, г/моль	903.27
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа, Z (Z')	$P2_1/c$, 4 (1)
a, Å	14.9820(14)
b, Å	14.5577(13)
c, Å	20.608(2)
β , град.	105.176(2)
V, Å ³	4337.8(7)
T, К	100.2(2)
Излучение, Å	MoK_α (0.71073)
R-факторы по I>2 σ (I)	R1 = 0.0545

Результаты и их обсуждение

ИК-спектр полученного соединения отличается от спектров ранее выделенных комплексов меди(II) с производными 2-(ацетил)индандиона-1,3 [29, 30] наличием двух полос поглощения валентных колебаний $\nu_{(\text{C}=\text{O})\text{свободн}}$ при 1697 и 1682 см^{-1} . Появление дублета для $\nu_{(\text{C}=\text{O})\text{свободн}}$ свидетельствует в пользу неэквивалентности каждого из координированных лигандов.

Анализ и сопоставление результатов исследования позволили заключить, что в процессе синтеза одновременно с комплексообразованием идет окисление Cu(I) до Cu(II), вероятно, за счет растворенного в органических растворителях кислорода.

Проведенное рентгенодифракционное исследование комплекса (I) состава $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{L})_2] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ показало, что, как и оптически активный лиганд HL, он кристаллизуется в виде рацемической смеси с одной сольватной молекулой этанола. Следует отметить, что, несмотря на centrosymmetrichную

Таблица 2. Отдельные длины связей (d) и валентные углы (ω) в структуре синтезированного комплекса (I)

Связь	d , Å	Угол	ω , град.
Cu(1)-O(3)	1.927(2)	O(3)Cu(1)O(1')	172.58(8)
Cu(1)-O(1')	1.936(2)	O(3)Cu(1)O(3')	83.70(7)
Cu(1)-O(3')	1.940(2)	O(1')Cu(1)O(3')	93.29(8)
Cu(1)-O(1)	1.960(2)	O(3)Cu(1)O(1)	93.78(7)
Cu(1)-O(1S)	2.211(2)	O(1')Cu(1)O(1)	87.89(7)
O(1)-C(1)	1.249(3)	O(3')Cu(1)O(1)	168.92(8)
O(2)-C(3)	1.223(3)	O(3)Cu(1)O(1S)	97.89(8)
O(3)-C(10)	1.263(3)	O(1')Cu(1)O(1S)	89.19(8)
C(1)-C(2)	1.426(3)	O(3')Cu(1)O(1S)	97.15(8)
C(2)-C(10)	1.406(3)	O(1)Cu(1)O(1S)	93.88(7)
O(1')-C(1')	1.247(3)	C(1)O(1)Cu(1)	122.14(2)
O(2')-C(3')	1.217(4)	C(10)O(3)Cu(1)	128.07(2)
O(3')-C(10')	1.250(3)	C(1')O(1')Cu(1)	122.73(2)
C(1')-C(2')	1.438(4)	C(10')O(3')Cu(1)	128.77(2)
C(2')-C(10')	1.412(4)		

пространственную группу ($P2_1/c$, $Z = 4$ ($Z' = 1$)), в кристалле наблюдается статистическая разупорядоченность атома хлора по двум фенильным заместителям ацильного фрагмента лиганда, обусловленная суперпозицией энантимеров (рис. 1).

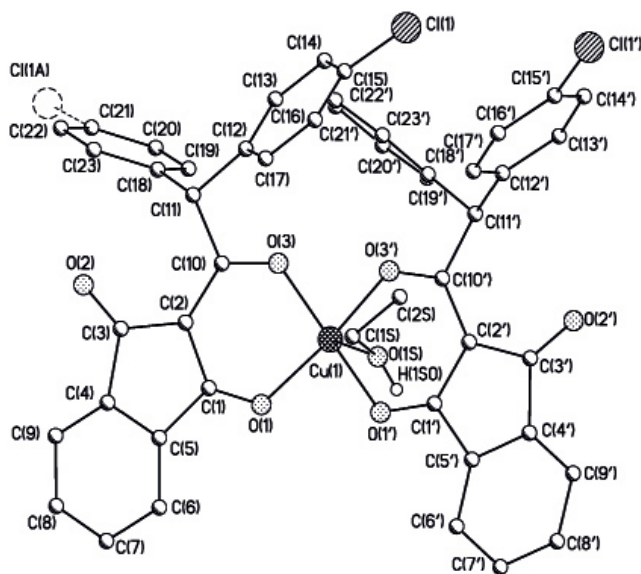


Рис. 1. Структура внутренней координационной сферы соединения (I). Положение атома хлора с меньшей заселенностью показано пунктирными линиями.

Координационная сфера атома меди включает два лиганда, имеющих *цис*-конфигурацию, координированных посредством атомов кислорода O(1) и O(3) хелатных депротонированных лигандов HL, и одну сольватную молекулу этанола, занимающую апикальное положение. Отклонение атома меди в

направлении сольватной молекулы от плоскости, образованной атомами O(1), O(3), O(1') и O(3'), составляет 0.15 Å. Атом меди характеризуется незначительно искаженной тетрагонально-пирамидальной конфигурацией с сольватной молекулой этанола. Хелатные металлоциклы имеют конформацию уплощенной софы с выходом атома меди, равным 0.09 Å. Длины связей Cu–O варьируются в интервале 1.927(2)–2.211(2) Å с максимальным значением для апикальной связи с сольватной молекулой этанола. Состав полученного комплекса можно представить, как $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{L})_2] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Анализ кристаллической упаковки показал, что в кристалле координированная молекула этанола образует достаточно прочную O–H...O связь (O(1s)...O(2s) (2.680(4) Å) с некоординированной сольватной молекулой этанола. Последняя, в свою очередь, образует межмолекулярную водородную связь средней прочности с атомом кислорода кето-группы индандионатного фрагмента (O(2S)...O(2') [-x, -y, -z] (2.736(4) Å) [31]. В результате молекулы комплекса объединяются в centrosymmetric димер, в котором расстояние между средними плоскостями лигандов, входящих в состав разных координационных сфер, составляет 3.915(6) Å, что указывает на отсутствие или очень слабое стэкинг-взаимодействие (рис. 2) [32]. Очевидно, полоса с частотой 1682 cm^{-1} в ИК-спектре комплекса (I) относится к валентным колебаниям карбонильной группы лиганда, образующей водородную связь с сольватной молекулой этанола, что приводит к частичной делокализации электронной плотности на атоме кислорода и, соответственно, к низкочастотному сдвигу в ИК-спектре поглощения.

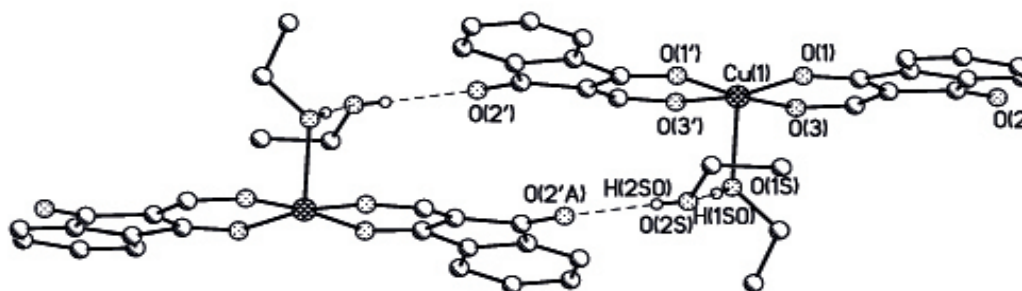


Рис. 2. Псевдодимер комплекса (I), образованный за счет O–H...O связей (заместители при атоме C(10) не показаны).

Помимо указанных димеров, в кристалле можно также выделить и другие димеры с меньшей площадью перекрытия и другим характером наложения циклов с кратчайшим расстоянием C(9)...C(1') [-x, -y, -z], равным 3.248(3) Å (рис. 3).

Образование в результате синтеза комплексного производного меди(II) может быть обусловлено значительно большей устойчивостью комплексов Cu(II) по сравнению с производными Cu(I) [33]. Поскольку комплексы Cu(II) с β-дикарбонильными соединениями образуют прочные сольваты с гидроксилсодержащими растворителями [34], то по мере появления в растворе окисленной формы сразу образуются хелаты с лигандом HL. Помимо образования шестичленных хелатных ме-

таллоциклов, происходит их дополнительная стабилизация за счет образования псевдодимеров посредством реализации системы водородных связей.

Нами установлено, что если в качестве исходного соединения для синтеза комплекса Cu(I) с тем же лигандом HL использовать иодид меди CuI, а в качестве растворителя – пиридин, то в зависимости от начальных условий получают соединения, содержащие в своем составе лишь пиридин и иод, аналогичные описанному ранее [35]. По-видимому, Cu(I), как «мягкая» кислота по классификации Пирсона, проявляет большую склонность к образованию комплексов с иодид-ионом – более «мягким» основанием, нежели относительно жесткий O-донорный лиганд HL.

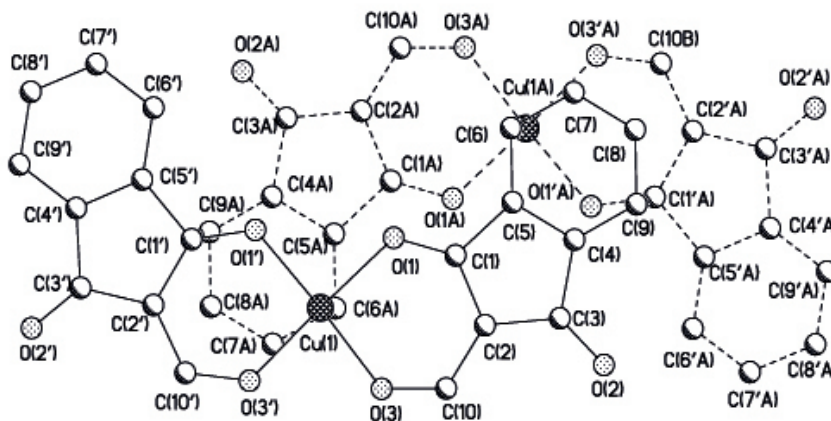


Рис. 3. Фрагмент олигомерной структуры комплекса (I) (заместители при атоме C(10) и координированная сольватная молекула этанола не показаны).

Попытка выделить комплекс меди(II) с HL в присутствии амбидентного диметилформамида (ДМФА) и расшифровать его структуру не удалась. Полученные спектральные данные (ИКС) лишь подтверждают бидентатную координацию органического трикарбонильного лиганда и присутствие ДМФА, в то время как координацию диметилформамида нельзя однозначно интерпретировать из-за наложения полос поглощения. Рентгенодифракционные исследования нескольких кристаллических

образцов позволили установить только параметры кристаллической решетки ($Z=2$, пр. гр. $P\bar{1}$, $a=8.77(1)$, $b=19.05(1)$, $c=27.75(1)$ Å, $\alpha=72.91(3)^\circ$, $\beta=87.30(2)^\circ$, $\gamma=81.29(3)^\circ$, $V=4378$), но не расшифровать его структуру полностью ввиду частичного разупорядочивания. По всей вероятности, для этой структуры, как и в случае комплекса (I), разупорядоченность атома хлора в ацильном фрагменте не позволяет корректно провести уточнение и описание структуры комплекса. В то же время предпочтительная координа-

ция N- или O-донорных лигандов и растворителей через атомы кислорода не вызывает сомнений.

Таким образом, в результате изучения комплексообразования хлорида меди(I) с 2-(фенил-4-хлорфенилацетил)индандионом-1,3 нами синтезировано ранее не описанное координационное соединение Cu(II) с координационным числом 5, дополнительно стабилизированное псевдодимерными структурами, что имеет принципиальное

значение ввиду реализации в нем *цис*-конфигурации бис-хелатов.

Авторы выражают благодарность д.х.н., проф. РАН Лысенко К.А. (ИНЭОС РАН), д.х.н., в.н.с. Палкиной К.К. (ИОНХ РАН) и к.х.н., в.н.с. Чуракову А.В. (ИОНХ РАН) за многочисленные попытки проведения РСА-эксперимента гигроскопичных соединений меди, а также к.х.н., с.н.с. Жилову В.И. (ИОНХ РАН) за проведение элементного анализа и получение данных ИКС.

Список литературы:

1. Gavrielatos E., Mitsos C., Athanasellis G., Heaton B.T., Steiner A., Bickley J.F., Igglessi-Markopoulou O., Markopoulos J. Copper(II), cobalt(II), nickel(II) and zinc(II) complexes containing the enolate of N-acetyl-3-butanoyltetramic acid (Habta) and its phenylhydrazone derivative analogues. Crystal structure of $[\text{Cu}(\text{abta})_2(\text{py})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2001. P. 639–644.
2. Ahmedova A., Mantarevay V., Enchev V., Mitewa M. 2-Acetylindan-1,3-dione and its Cu^{2+} and Zn^{2+} complexes as promising sunscreen agents // *Int. J. Cosmetic Sci.* 2002. V. 24. P. 103–110.
3. Ahmedova A., Vaz M.G.F., Ciattini S., Gochev G., Caneschi A., Mitewa M. X-ray and EPR study on copper(II) complexes with an enamine ligand // *Cent. Eur. J. Chem.* 2005. V. 3. № 1. P. 146–156.
4. Kuo P.-Y., Shie T.-L., Chen Y.-S., Lai J.-T., Yang D.-Y. Enzyme inhibition potency enhancement by active site metal chelating and hydrogen bonding induced conformationrestricted cyclopropanecarbonyl derivatives // *Bioorg. & Med. Chem. Lett.* 2006. V. 16. P. 6024–6027.
5. Teotonio E.E.S., Brito H.F., Viertler H., Faustino W.M., Malta O.L., de Sá G.F., Felinto M.C.F.C., Santos R.H.A., Cremona M. Synthesis and luminescent properties of Eu^{3+} -complexes with 2-acyl-1,3-indandionates (ACIND) and TPPO ligands: the first X-ray structure of Eu–ACIND complex // *Polyhedron.* 2006. V. 25. P. 3488–3494.
6. Ahmedova A., Cador O., Sorace L., Ciattini S., Gatteschi D., Mitewa M. X-ray structure and magnetochemical study on a Co(II) complex of 2-acetyl-1,3-indandione // *J. Coord. Chem.* 2008. V. 61. № 24. P. 3879–3886.
7. Ahmedova A., Atanasov V., Marinova P., Stoyanov N., Mitewa M. Synthesis, characterization and spectroscopic properties of some 2-substituted 1,3-indandiones and their metal complexes // *Cent. Eur. J. Chem.* 2009. V. 7. № 3. P. 429–438.
8. Teotonio E.E.S., Brito H.F., Cremona M., Quirino W.G., Legnani C., Felinto M.C.F.C. Novel electroluminescent devices containing Eu^{3+} -(2-acyl-1,3-indandionate) complexes with TPPO ligand // *Opt.*

References:

1. Gavrielatos E., Mitsos C., Athanasellis G., Heaton B.T., Steiner A., Bickley J.F., Igglessi-Markopoulou O., Markopoulos J. Copper(II), cobalt(II), nickel(II) and zinc(II) complexes containing the enolate of N-acetyl-3-butanoyltetramic acid (Habta) and its phenylhydrazone derivative analogues. Crystal structure of $[\text{Cu}(\text{abta})_2(\text{py})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2001: 639–644.
2. Ahmedova A., Mantarevay V., Enchev V., Mitewa M. 2-Acetylindan-1,3-dione and its Cu^{2+} and Zn^{2+} complexes as promising sunscreen agents. *Int. J. Cosmetic Sci.* 2002; 24: 103–110.
3. Ahmedova A., Vaz M.G.F., Ciattini S., Gochev G., Caneschi A., Mitewa M. X-ray and EPR study on copper(II) complexes with an enamine ligand. *Cent. Eur. J. Chem.* 2005; 3(1): 146–156.
4. Kuo P.-Y., Shie T.-L., Chen Y.-S., Lai J.-T., Yang D.-Y. Enzyme inhibition potency enhancement by active site metal chelating and hydrogen bonding induced conformationrestricted cyclopropanecarbonyl derivatives. *Bioorg. & Med. Chem. Lett.* 2006; 16: 6024–6027.
5. Teotonio E.E.S., Brito H.F., Viertler H., Faustino W.M., Malta O.L., de Sá G.F., Felinto M.C.F.C., Santos R.H.A., Cremona M. Synthesis and luminescent properties of Eu^{3+} -complexes with 2-acyl-1,3-indandionates (ACIND) and TPPO ligands: the first X-ray structure of Eu–ACIND complex. *Polyhedron.* 2006; 25: 3488–3494.
6. Ahmedova A., Cador O., Sorace L., Ciattini S., Gatteschi D., Mitewa M. X-ray structure and magnetochemical study on a Co(II) complex of 2-acetyl-1,3-indandione. *J. Coord. Chem.* 2008; 61(24): 3879–3886.
7. Ahmedova A., Atanasov V., Marinova P., Stoyanov N., Mitewa M. Synthesis, characterization and spectroscopic properties of some 2-substituted 1,3-indandiones and their metal complexes. *Cent. Eur. J. Chem.* 2009; 7(3): 429–438.
8. Teotonio E.E.S., Brito H.F., Cremona M., Quirino W.G., Legnani C., Felinto M.C.F.C. Novel electroluminescent devices containing Eu^{3+} -(2-acyl-1,3-indandionate) complexes with TPPO ligand. *Opt. Mater.*

Mater. 2009. V. 32. P. 345–349.

9. Wang N., Tao X., Du F.-L., Feng M., Jiang M.-L., Shen Y.-Z. Synthesis and characterization of organophosphine/phosphite stabilized silver(I) complexes bearing 2-acetyl-1,3-indandione ligand, crystal structure of $[\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{AgC}_{11}\text{H}_7\text{O}_3]$ // *Polyhedron*. 2010. V. 29. P. 1687–1691.

10. Feng Y.-L. Synthesis and structure of bis(indene-1,2,3-trione-2-oximato)bis(aqua)Mn(II): $\text{Mn}(\text{C}_9\text{H}_4\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ // *Chinese J. Struct. Chem.* 2003. V. 22. № 2. P. 133–136.

11. Butin K.P., Rakhimov R.D., Il'ina I.G. Experimental and theoretical studies of anions of transition-metal chelate complexes in alkylation reactions at a metal atom // *Russ. Chem. Bull.* 1999. V. 48. № 1. P. 71–78.

12. Ahmedova A., Marinova P., Cattini S., Stoyanov N., Springborg M., Mitewa M. A combined experimental and theoretical approach for structural study on a new cinnamoyl derivative of 2-acetyl-1,3-indandione and its metal(II) complexes // *Struct. Chem.* 2009. V. 20. P. 101–111. DOI:10.1007/s11224-008-9393-9.

13. Enchev V., Ahmedova A., Ivanova G., Wawer I., Stoyanov N., Mitewa M. Quantum chemical and spectroscopic study of the structure of 2-acetylindan-1,3-dione complexes with metal(II) ions // *J. Molec. Struct.* 2001. V. 595. P. 67–76.

14. Палкина К.К., Кочетов А.Н. Синтез и кристаллическая структура комплексных соединений Zn(II) и Mn(II) с 2-(дифенилацетил)индандионом-1,3 // *Журн. неорган. химии*. 2010. Т. 55. № 6. С. 953–958.

15. Кочетов А.Н., Кузьмина Л.Г. Синтез и кристаллическая структура комплексного соединения Cu(II) с 2-(дифенилацетил)индандионом-1,3 // *Журн. неорган. химии*. 2009. Т. 54. № 2. С. 283–286.

16. Палкина К.К., Кочетов А.Н., Савинкина Е.В., Аликберова Л.Ю. Синтез и строение кристаллов комплексного соединения Ag(I) с циклическим β-дикетоном 2-(дифенилацетил)индандионом-1,2 (L) и молекулы HL // *Журн. неорган. химии*. 2006. Т. 51. № 11. С. 1852–1858.

17. Wilkinson G. (ed.). *Comprehensive coordination chemistry*. V. 5. Late Transition Elements. Oxford: Pergamon press, 1987. 806 p.

18. Палкина К.К., Кочетов А.Н. Кристаллическая структура $[\text{Cs}_2\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}_3)(\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{O}_3)_3]$ // *Журн. неорган. химии*. 2010. Т. 55. № 7. С. 1106–1110.

19. Палкина К.К., Кочетов А.Н. Синтез и строение соединений лития и рубидия с 2-(дифенилацетил)индандионом-1,3 // *Журн. неорган. химии*. 2008. Т. 53. № 7. С. 1127–1135.

20. Палкина К.К., Кочетов А.Н. Синтез и кристаллическая структура комплексного соединения калия с 2-(дифенилацетил)индандионом-1,3 // *Журн. неорган. химии*. 2010. Т. 55. № 8. С. 1291–1295.

2009; 32: 345–349.

9. Wang N., Tao X., Du F.-L., Feng M., Jiang M.-L., Shen Y.-Z. Synthesis and characterization of organophosphine/phosphite stabilized silver(I) complexes bearing 2-acetyl-1,3-indandione ligand, crystal structure of $[\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{AgC}_{11}\text{H}_7\text{O}_3]$. *Polyhedron*. 2010; 29: 1687–1691.

10. Feng Y.-L. Synthesis and structure of bis(indene-1,2,3-trione-2-oximato)bis(aqua)Mn(II): $\text{Mn}(\text{C}_9\text{H}_4\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$. *Chinese J. Struct. Chem.* 2003; 22(2): 133–136.

11. Butin K.P., Rakhimov R.D., Il'ina I.G. Experimental and theoretical studies of anions of transition-metal chelate complex in alkylation reactions at a metal atom. *Russ. Chem. Bull.* 1999; 48(1): 71–78.

12. Ahmedova A., Marinova P., Cattini S., Stoyanov N., Springborg M., Mitewa M. A combined experimental and theoretical approach for structural study on a new cinnamoyl derivative of 2-acetyl-1,3-indandione and its metal(II) complexes. *Struct. Chem.* 2009; 20: 101–111. doi:10.1007/s11224-008-9393-9.

13. Enchev V., Ahmedova A., Ivanova G., Wawer I., Stoyanov N., Mitewa M. Quantum chemical and spectroscopic study of the structure of 2-acetylindan-1,3-dione complexes with metal(II) ions. *J. Molec. Struct.* 2001; 595: 67–76.

14. Palkina K.K., Kochetov A.N. Synthesis and crystal structure of zinc(II) and manganese(II) complexes of 2-(diphenylacetyl)indandione-1,3. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2010; 55(6): 889–894.

15. Kochetov A.N., Kuz'mina L.G. Copper(II) complex with 2-(diphenylacetyl)indandione-1,3: synthesis and structure. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2009; 54(2): 248–251.

16. Palkina K.K., Kochetov A.N., Savinkina E.V., Alikberova L.Yu. Synthesis and crystal structure of the Ag(I) complex with a cyclic β-diketone, 2-(diphenylacetyl)indan-1,3-dione (L), and the HL molecule. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2006; 51(11): 1743–1749.

17. Wilkinson G. (ed.). *Comprehensive coordination chemistry*. V. 5. Late Transition Elements. Oxford: Pergamon press, 1987. 806 p.

18. Palkina K.K., Kochetov A.N. Crystal structure of $[\text{Cs}_2\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}_3)(\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{O}_3)_3]$. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2010; 55(7): 1037–1041.

19. Palkina K.K., Kochetov A.N. Synthesis and crystal structure of the potassium complex with 2-diphenylacetyl-1,3-indandione. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2010; 55(8): 1216–1220.

20. Palkina K.K., Kochetov A.N. Synthesis and crystal structure of the potassium complex with 2-diphenylacetyl-1,3-indandione. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2010; 55(8): 1216–1220.

21. Dolmella A., Gatto S., Girardi E., Bandoli G. X-ray structures of the anticoagulants coumatetralyl and chlorophacinone. Theoretical calculations and SAR investigations on thirteen anticoagulant rodenticides // *J. Mol. Str.* 1999. V. 513. P. 177–199.
22. Gromak V.V., Avakyan V.G., Pashkovskii F.S., Lakhvich O.F., Skorodumov E.V., Khlebnikova T.S. Analysis of the tautomeric properties of 2-formylcyclopentane-1,3-dione using the data of IR spectroscopy and nonempirical (ab initio and DFT) quantum-chemical calculations // *J. Appl. Spectrosc.* 2003. V. 70. №. 1. P. 14–26.
23. Angelova S., Enchev V., Kostova K., Rogojerov M., Ivanova G. Theoretical and spectroscopic study of 2-substituted indan-1,3-diones: a coherent picture of the tautomeric equilibrium // *J. Phys. Chem.* 2007. V. 111(A). P. 9901–9913.
24. Ahmedova A., Pavlović G., Zhiryakova D., Šišak D., Stoyanov N., Springborg M., Mitewa M. Experimental and theoretical study on the structure and optical properties of 2-acyl-1,3-indandiones – conformational effects // *J. Mol. Str.* 2010. V. 981. P. 10–20.
25. Enchev V., Monev V., Markova N., Rogozherov M., Angelova S., Spassova M. A model system with intramolecular hydrogen bonding: Effect of external electric field on the tautomeric conversion and electronic structures // *Comput. Theor. Chem.* 2013. V. 1006. P. 113–122.
26. Вайсберг А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Иностранная литература, 1958. 518 с.
27. Sheldrick G.M. Phase annealing in SHELX-90: direct methods for larger structures // *Acta Crystallogr. A.* 1990. V. 46. P. 467–473.
28. Sheldrick G.M. SHELXL93. Program for the Refinement of Crystal Structures. Germany, University of Göttingen, 1997.
29. Кочетов А.Н., Аликберова Л.Ю., Савинкина Е.В. Использование комплексных соединений Cu(II) для очистки промышленно значимых 2-(ацил)индан-дионов-1,3 // *Вестник МИТХТ.* 2007. Т. 2. № 5. С. 57–59.
30. Кочетов А.Н., Аликберова Л.Ю., Шестаков К.А. Комплексные соединения металлов в степени окисления (+2) с 2-ацилпроизводными индан-диона-1,3 // *Вестник МИТХТ.* 2006. Т. 1. № 6. С. 70–72.
31. Лысенко К.А., Антипин М.Ю. Водородная связь в 3-ацетил-4-гидроксикумарине: рентгено-структурное исследование и квантово-химические вычисления // *Изв. АН. Сер. Хим.* 2001. Т. 50. № 3. С. 400–412.
32. Müller-Dethlefs K., Hobza P. Noncovalent interactions: a challenge for experiment and theory // *Chem. Rev.* 2000. V. 100. P. 143–167.
21. Dolmella A., Gatto S., Girardi E., Bandoli G. X-ray structures of the anticoagulants coumatetralyl and chlorophacinone. Theoretical calculations and SAR investigations on thirteen anticoagulant rodenticides. *J. Mol. Str.* 1999; 513: 177-199.
22. Gromak V.V., Avakyan V.G., Pashkovskii F.S., Lakhvich O.F., Skorodumov E.V., Khlebnikova T.S. Analysis of the tautomeric properties of 2-formylcyclopentane-1,3-dione using the data of IR spectroscopy and nonempirical (ab initio and DFT) quantum-chemical calculations. *J. Appl. Spectrosc.* 2003; 70(1): 14-26.
23. Angelova S., Enchev V., Kostova K., Rogojerov M., Ivanova G. Theoretical and spectroscopic study of 2-substituted indan-1,3-diones: a coherent picture of the tautomeric equilibrium. *J. Phys. Chem. A.* 2007; 111(39): 9901-9913.
24. Ahmedova A., Pavlović G., Zhiryakova D., Šišak D., Stoyanov N., Springborg M., Mitewa M. Experimental and theoretical study on the structure and optical properties of 2-acyl-1,3-indandiones – conformational effects. *J. Mol. Str.* 2010; 981:10-20.
25. Enchev V., Monev V., Markova N., Rogozherov M., Angelova S., Spassova M. A model system with intramolecular hydrogen bonding: Effect of external electric field on the tautomeric conversion and electronic structures. *Comput. Theor. Chem.* 2013; 1006: 113-122.
26. Vaysberg A., Proskauer E., Riddik J., Tups E. Organic solvents. Physical properties and methods of purification. Moscow: Inostrannaya Literatura Publ., 1958. 518 p. (in Russ.)
27. Sheldrick G.M. Phase annealing in SHELX-90: direct methods for larger structures. *Acta Crystallogr. A.* 1990; 46: 467-473.
28. Sheldrick G.M. SHELXL93. Program for the refinement of crystal structures. Germany, University of Göttingen, 1997.
29. Kochetov A.N. Alikberova L.Yu., Savinkina E.V. The use of complex compounds of Cu(II) for the purification of industrially important 2-(acyl) indandione-1,3. *Vestnik MITHT* (Fine Chemical Technologies). 2007; 2(5): 57-59. (in Russ.)
30. Kochetov A.N. Alikberova L.Yu., Shestakov K.A. Metal complexes in the oxidation state (+2) 2-acyl derivatives of indandione-1,3. *Vestnik MITHT* (Fine Chemical Technologies). 2006; 1(6): 70-72. (in Russ.)
31. Lysenko K.A., Antipin M.Yu. Hydrogen bond in 3-acetyl-4-hydroxycoumarin: X-ray diffraction and quantum chemical calculations. *Rus. Chem. Bull.* 2001; 50(3): 400-412. (in Russ.)
32. Müller-Dethlefs K., Hobza P. Noncovalent interactions: a challenge for experiment and theory. *Chem. Rev.* 2000; 100: 143-167.

33. Коттон Ф. Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии. М: Мир, 1979. 485 с.

34. Bowmaker G.A., Di Nicola C., Pettinari C., Skelton B.W., Somers N., White A.H. Mechanochemical synthesis in copper(II) halide/pyridine systems: single crystal X-ray diffraction and IR spectroscopic studies // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2011. V. 40. P. 5102–5115.

35. Усова Т.Л., Осипов О.А., Минкина Л.С., Залетов В.Г. Бис-хелаты кобальта, меди, никеля и цинка с 2-ацетил- и 2-бензоил-1,3-индандионом // *Координационная химия*. 1983. Т. 9. № 7. С. 879–881.

33. Cotton F., Wilkinson G. Fundamentals of inorganic chemistry. Moscow: Mir Publ., 1979. 485 p. (in Russ.).

34. Bowmaker G.A., Di Nicola C., Pettinari C., Skelton B.W., Somers N., White A.H. Mechanochemical synthesis in copper(II) halide/pyridine systems: single crystal X-ray diffraction and IR spectroscopic studies. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2011; 40: 5102-5115.

35. Usova T.L., Osipov O.A., Minkina L.S., Zaletov V.G. Bis chelates of cobalt, copper, nickel, and zinc with 2-acetyl- and 2-benzoyl-1,3-indandione. *Koordinatsionnaya khimiya*. (Coordination Chemistry). 1983; 9(7): 879-881. (in Russ.).

Об авторах

Носикова Любовь Анатольевна, кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов им. К.А. Большакова Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). ResearcherID: 679715.

Кочетов Александр Николаевич, кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры неорганической химии им. А.Н. Реформатского Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). ResearcherID: 213376.

Кудряшова Зоя Александровна, кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии им. А.Н. Реформатского Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Цивадзе Аслан Юсупович, академик РАН, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией новых физико-химических проблем ФГБУН Института физической химии и электрохимии РАН (119071, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 31, корп. 4). ResearcherID: G-7422-2014.

About the authors:

Lubov A. Nosikova, Ph.D. (Chemistry), Associate Professor, K.A. Bolshakov Chair of Chemistry and Technology of Rare and Scattered Elements, Nanoscale and Composite Materials, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia). ResearcherID: 679715.

Alexander N. Kochetov, Ph.D. (Chemistry), Senior Lecturer, A.N. Reformatsky Chair of Inorganic Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia). ResearcherID: 213376.

Zoya A. Kudryashova, Ph.D. (Chemistry), Associate Professor, A.N. Reformatsky Chair of Inorganic Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

Aslan Yu. Tsivadze, Academician, D.Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Laboratory of New Physicochemical Problems of the A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences (IPCE RAS) (31 Leninsky prospect, Moscow 119071, Russia). ResearcherID: G-7422-2014.

Для цитирования: Носикова Л.А., Кочетов А.Н., Кудряшова З.А., Цивадзе А.Ю. Конкуренция кислород- и азотсодержащих донорных лигандов при синтезе комплексного соединения меди с 2-(фенил-4-хлорфенилацетил)индандионом-1,3 // *Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies*. 2018. Т. 13. № 6. С. 60–68. DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-6-60-68

For citation: Nosikova L.A., Kochetov A.N., Kudryashova Z.A., Tsivadze A.Yu. Competition of oxygen- and nitrogen-donor ligands in the synthesis of complex compounds of copper with 2-(phenyl-4-chlorophenylacetyl)indandione-1,3. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2018; 13(6): 60-68. (in Russ.). DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-6-60-68

**ПОЛУЧЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ НИКЕЛЯ
ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ РЕНИЙСОДЕРЖАЩЕГО
ЖАРОПРОЧНОГО СПЛАВА**

О.В. Чернышова^{1,@}, Г.А. Усольцева², Е.Г. Байконуров², Д.В. Дробот¹

¹МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия

²Satbayev University, Горно-металлургический институт им. О. Байконурова, Алматы 050013, Казахстан

@Автор для переписки, e-mail: oxcher@mitht.ru

Статья посвящена обоснованию предлагаемой технологической схемы электрохимической переработки ренийсодержащего жаропрочного сплава ЖС32-ВИ состава (% масс.): Re – 4.0; Co – 9.3; W – 8.6; Y – 0.005; La – 0.005; Al – 6.0; Cr – 5.0; Ta – 4.0; Nb – 1.6; Mo – 1.1; C – 0.16; B – 0.15; Se – 0.025, Ni – 60.0 с получением никельсодержащих катодных осадков. Представлены результаты изучения состава, морфологии поверхности и гранулометрического анализа катодных осадков, полученных при электрохимической переработке отработанного жаропрочного сплава ЖС32-ВИ с использованием кислотных электролитов. Анодное растворение сплава проводили в гальваностатическом режиме. Установлено влияние состава электролита на показатели процесса: выход по току, распределение компонентов сплава между продуктами электролиза, гранулометрический размер частиц катодного продукта электрохимической переработки указанного сплава. Показано, что в зависимости от природы электролита могут быть получены катодные осадки различного химического и фазового состава, различающиеся между собой по крупности и морфологии поверхности. Выявлено, что величина зерен катодных осадков, полученных в кислотных электролитах, практически одинакова: 99% зерен катодных осадков имеет размер в диапазоне 0.04–0.60 мкм. Основное отличие заключается в незначительном увеличении количества мелкой фракции при добавлении в состав электролита сульфосалициловой кислоты. Все полученные катодные осадки имеют дендритную структуру, развитость которой зависит от природы электролита, причем наиболее развитой структурой и наименьшим размером частиц обладают осадки, полученные при использовании азотнокислого электролита.

Ключевые слова: жаропрочный сплав, электрохимическая переработка, анодный шлам, кислотный электролит, сульфосалициловая кислота, никельсодержащий концентрат.

**PRODUCTION OF DISPERSED NICKEL POWDER IN ELECTROCHEMICAL
PROCESSING OF A RENIUM-CONTAINING HEAT-RESISTANT ALLOY**

O.V. Chernyshova^{1,@}, G.A. Usoltseva², E.G. Baykonurov², D.V. Drobot¹

¹MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

²Satbayev University, O. Baykonurov Institute of Mining and Metallurgy Satbayev University, Almaty 050013, Kazakhstan

@Corresponding author e-mail: oxcher@mitht.ru

The article is devoted to the substantiation of the proposed technological scheme of electrochemical processing of rhenium-containing heat-resistant alloy ZhS32-VI of composition (mass %): Re – 4.0; Co – 9.3; W – 8.6; Y – 0.005; La – 0.005; Al – 6.0; Cr – 5.0; Ta – 4.0; Nb – 1.6; Mo – 1.1; C – 0.16; B – 0.15; Ce – 0.025, Ni – 60.05 to obtain nickel-containing cathode deposits. The results of studying the composition, surface morphology and granulometric analysis of cathodic precipitates obtained during the electrochemical processing of the spent heat-resistant alloy ZhS32-VI with the use of acid electrolytes are presented. Anodic dissolution of ZhS32-VI was performed in the galvanostatic mode. The effect of the electrolyte composition on the process parameters (current yield, distribution of alloy components between the electrolysis products, particle size distribution of the cathode product), electrochemical processing of this alloy were established. It is shown that depending on the nature of the electrolyte, cathode deposits of different chemical and phase composition can be obtained. They differ in the size and morphology of the surface. It has been established that the value of the cathode precipitate grains obtained in acid electrolytes is almost the same: 99% of the cathode precipitate grains are in the range from 0.04 to 0.60 μm . The main difference is a slight increase in the amount of fine fraction when sulphosalicylic acid is added to the electrolyte. All the cathodic deposits obtained have a dendritic structure, the development of which depends on the nature of the electrolyte, the precipitates obtained with the use of a nitrate electrolyte having the most developed structure and the smallest particle size.

Keywords: high-temperature alloy, electrochemical processing, anode slurry, acid electrolyte, sulfosalicylic acid, nickel-containing concentrate.

Введение

В настоящее время одной из важнейших задач в технологии редких и цветных металлов является рациональное и эффективное использование вторичных ресурсов, которые образуются и накапливаются практически во всех сферах деятельности человека. Основными поставщиками вторичного сырья, содержащего редкие, благородные и цветные металлы, являются ракетно-космическая техника, самолето- и судостроение, химическая промышленность, цветная металлургия, энергетика, приборостроение и электронная промышленность [1]. Как правило, вторичное сырье содержит больший процент ценных компонентов, чем первичное. В связи с этим переработка вторичного сырья с извлечением ценных компонентов является высокорентабельным и перспективным производством. Ввиду перечисленного, возникает две проблемы:

- решение экологических задач, связанных с переработкой и утилизацией металлосодержащих отходов и лома;
- возвращение ценных компонентов в технологическую цепочку и получение новой продукции, содержащей цветные и редкие металлы.

Доля вторичной переработки редких, благородных и цветных металлов в мировом производстве неуклонно растет и с учетом всех вторичных, в том числе цветных металлов, достигает 30–40% от общего объема производства металлургической¹ промышленности развитых стран [1].

Одним из эффективных и перспективных направлений в технологии переработки металлических

отходов редких тугоплавких металлов являются процессы, основанные на электрохимических методах, позволяющие с высокими технологическими и экономическими показателями осуществлять регенерацию таких отходов [2–15]. Это обусловлено их полифункциональностью, малым расходом химических реагентов, возможностью гибкого управления.

В статье представлены результаты электрохимической переработки жаропрочного сплава ЖС32-ВИ состава (% масс.): Re – 4.0; Co – 9.3; W – 8.6; Y – 0.005; La – 0.005; Al – 6.0; Cr – 5.0; Ta – 4.0; Nb – 1.6; Mo – 1.1; C – 0.16; B – 0.15; Ce – 0.025, Ni – 60.0, проводимой в гальваностатическом режиме в кислых электролитах.

Экспериментальная часть

Электрохимическое растворение проводили с использованием электрохимического технологического комплекса ЭХК-1012 (разработан ООО ИП «Тетран»), в котором реализуется некомпенсационный способ измерения потенциала [16]. Электрохимическая ячейка представляла собой емкость из фторопласта объемом 300 мл, анод – фрагмент лопасти лопатки из жаропрочного сплава ЖС32-ВИ, площадью $S = 10 \text{ cm}^2$, катод – титановая (BT1-0) пластина, площадью $S = 12 \text{ cm}^2$.

Убыль массы электрода определяли на аналитических весах ANDGR-300 с классом точности $\pm 0.0001 \text{ г}$. Температура процесса 20–25 °С. Элементный анализ проводили с использованием ИСР-масс-спектрометра для изотопного и элементного анализа ELAN DRC-e (Perkin Elmer, Канада). Определение размеров частиц методом измерения динамического светорассеяния выполняли на анализаторе размера субмикронных частиц

¹Производство редких, цветных и платиновых металлов относится к металлургической отрасли промышленности.

и дзета-потенциала Delsa™ Nano, PN A54412AA. Рентгеновские исследования порошков осуществляли на дифрактометре Shimadzu XDR 6000 (излучение CuK_α , вращение образца, непрерывный (1 град./мин), пошаговый (шаг 0.02° , экспозиция 10 с) режимы в интервале углов 2Θ 10° – 90° . Исследование морфологии и структуры получаемых катодных осадков проводили с использованием растрового сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM 6390 LA.

Результаты и их обсуждение

Целесообразность применения электролитов на основе серной и азотной кислот для переработки отходов исследуемого сплава была определена нами

на основании анализа литературных и собственных, ранее полученных экспериментальных данных [1, 2, 4–15]. Предлагалось [14–17] модернизировать стадию электрохимического растворения в кислом электролите существующей технологической схемы переработки жаропрочного сплава ЖС32-ВИ [13] с получением катодного осадка – металлического никель-кобальтового концентрата (рис. 1). Как видно из схемы, конечными продуктами электрохимической технологии переработки отработанных жаропрочных никельсодержащих сплавов являются концентраты цветных и редких металлов (анодный шлам), селективные и коллективные никельсодержащие металлические порошки (катодный продукт) и перренат аммония.

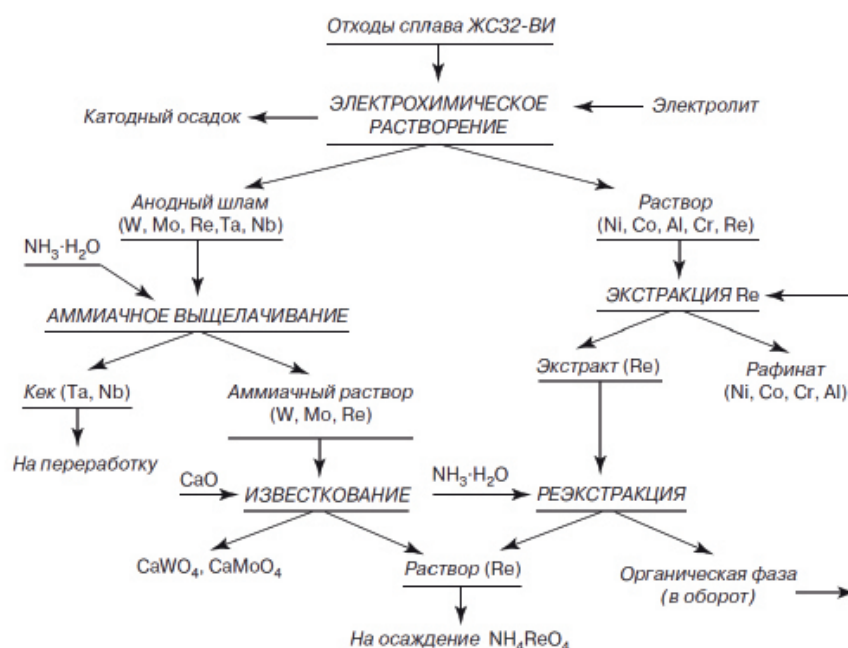


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема переработки отходов жаропрочного сплава ЖС32-ВИ.

При использовании полученных катодных порошков металлов как сырья для создания композитов важную роль играет их гранулометрический состав. Известен ряд публикаций, посвященных изучению влияния органических веществ на процесс электролитического осаждения металлов из водных растворов электролитов [18–25]: фталевой кислоты, полиэтиленimina, ароматических соединений, поверхностно-активных веществ органического происхождения, например, яблочной, сульфосалициловой или сульфаминовой кислот. При введении в электролит органических добавок, способствующих возникновению на катоде новых центров кристаллизации металла, выделяемого путем электролиза, происходит измельчение частиц порошка, возрастает его дендритность. Добавки, замедляющие разряд ионов металла, способствуют получению более крупных и менее дендритных частиц порошка.

В качестве электролитов выбраны растворы: азотная кислота HNO_3 ($C = 100$ г/дм³) (I); азотная кислота HNO_3 ($C = 100$ г/дм³) + сульфосалициловая кислота ($C = 10$ г/дм³) (II); серная кислота ($C = 100$ г/дм³) (III); серная кислота ($C = 100$ г/дм³) + сульфосалициловая кислота ($C = 10$ г/дм³) (IV). Критерием эффективности являлся максимальный переход никеля и кобальта в электролит в процессе электрохимического растворения ЖС32-ВИ с последующим получением катодного металлического осадка, обеспечивающий упрощение его дальнейшей переработки.

Выбор величин силы тока определялся следующими условиями: при силе тока, меньшей 0.5 А, процесс протекает с низкой скоростью, что отрицательно сказывается на производительности процесса в целом, при значениях силы тока выше 2.5 А – возрастает доля нежелательных процессов (например, выделение кислорода).

В табл. 1 представлены экспериментальные данные по влиянию величины силы тока на скорость анодного растворения сплава ЖС32-ВИ в кислых электролитах, которую рассчитывали по формуле:

$$v = (m_1 - m_2)/(S \cdot t),$$

где m_1 – исходная масса растворяемого образца, г;
 S – рабочая площадь электрода, см²;

t – время процесса, ч;

m_2 – масса образца после электрохимического растворения с учетом образовавшегося анодного шлама, г:

$$m_2 = V \cdot (C_{\text{Ni}} + C_{\text{Re}} + C_{\text{Co}} + C_{\text{Al}} + C_{\text{Cr}}),$$

где V – объем электролита, мл;

C – концентрация металла в электролите, г/дм³.

Таблица 1. Влияние силы тока на скорость анодного растворения в гальваностатическом режиме при $I = 0.5\text{--}2.5$ А

Параметры процесса $I, \text{A} / i, \text{A}/\text{см}^2$	Концентрация, г/дм ³					Скорость растворения, г/ч·см ²	Выход по току для никеля, %
	Ni	Re	Co	Al	Cr		
Электролит азотнокислый HNO ₃ ($C = 100 \text{ г/дм}^3$) (I)							
0.5/0.05	10.9	1.06	0.46	0.08	0.05	0.030	58.5
1.0/0.10	10.4	1.08	0.35	0.10	0.05	0.045	59.1
1.5/0.15	12.1	1.13	0.39	0.18	0.11	0.055	58.9
2.0/0.20	15.6	1.37	0.56	0.21	0.18	0.056	49.9
2.5/0.25	17.0	1.86	0.61	0.29	0.20	0.056	48.9
Электролит азотнокислый HNO ₃ ($C = 100 \text{ г/дм}^3$) с добавкой сульфосалициловой кислоты ($C_{\text{сск}} = 10 \text{ г/дм}^3$) (II)							
0.5/0.05	8.54	0.75	0.30	0.05	0.03	0.025	52.5
1.0/0.10	8.95	0.81	0.28	0.05	0.03	0.033	54.0
1.5/0.15	9.56	0.85	0.30	0.05	0.07	0.048	54.5
2.0/0.20	10.0	0.85	0.32	0.07	0.08	0.050	45.3
2.5/0.25	11.2	0.87	0.36	0.07	0.08	0.050	42.5
Электролит сернокислый H ₂ SO ₄ ($C = 100 \text{ г/дм}^3$) (III)							
0.5/0.05	7.45	0.58	0.32	0.07	0.03	0.024	48.5
1.0/0.10	8.12	0.64	0.38	0.07	0.03	0.030	51.0
1.5/0.15	8.56	0.66	0.40	0.10	0.05	0.030	50.5
2.0/0.20	9.23	0.65	0.44	0.15	0.05	0.035	43.8
2.5/0.25	10.02	0.72	0.46	0.17	0.05	0.035	41.3
Электролит сернокислый H ₂ SO ₄ ($C = 100 \text{ г/дм}^3$) с добавкой сульфосалициловой кислоты ($C_{\text{сск}} = 10 \text{ г/дм}^3$) (IV)							
0.5/0.05	7.56	0.55	0.41	0.05	0.03	0.024	49.1
1.0/0.10	7.99	0.58	0.45	0.05	0.03	0.031	49.3
1.5/0.15	8.35	0.62	0.42	0.04	0.05	0.030	49.8
2.0/0.20	8.30	0.62	0.44	0.05	0.05	0.031	49.4
2.5/0.25	8.20	0.66	0.44	0.05	0.05	0.032	49.2

Сравнивая представленные в табл. 1 данные, можно говорить о более высокой скорости растворения сплава ЖС32-ВИ в азотнокислом электролите по сравнению с сернокислым: 0.056 и 0.035 г/ч·см² при плотности тока 0.25 А/см², соответственно. Добавка сульфосалициловой кислоты практически не влияет на скорость растворения сплава.

Величина зерен катодных осадков, полученных в электролитах (I)–(IV), практически одинакова: размер 99% зерен катодных осадков находится в диапазоне от 0.04 до 0.60 мкм. Основное отличие заключается в незначительном увеличении количества мелкой фракции при добавлении сульфосалицило-

вой кислоты, причем это характерно и для азотнокислого, и для сернокислого электролитов. Результаты гранулометрического анализа катодного осадка, полученного в электролите (I), приведены на рис. 2.

Поскольку азотнокислый электролит ($C_{\text{HNO}_3} = 100$ г/дм³) в сравнении с сернокислым электролитом обеспечивает для никеля максимальную скорость растворения сплава и высокие показатели выхода по току, с ним и проводили дальнейшие исследования по электрохимической переработке жаропрочного сплава. Суммарно в азотнокислом электролите ($C_{\text{HNO}_3} = 100$ г/дм³) в гальваностатическом режиме переработано 90.34 г жаропрочного сплава ЖС32-ВИ и по-

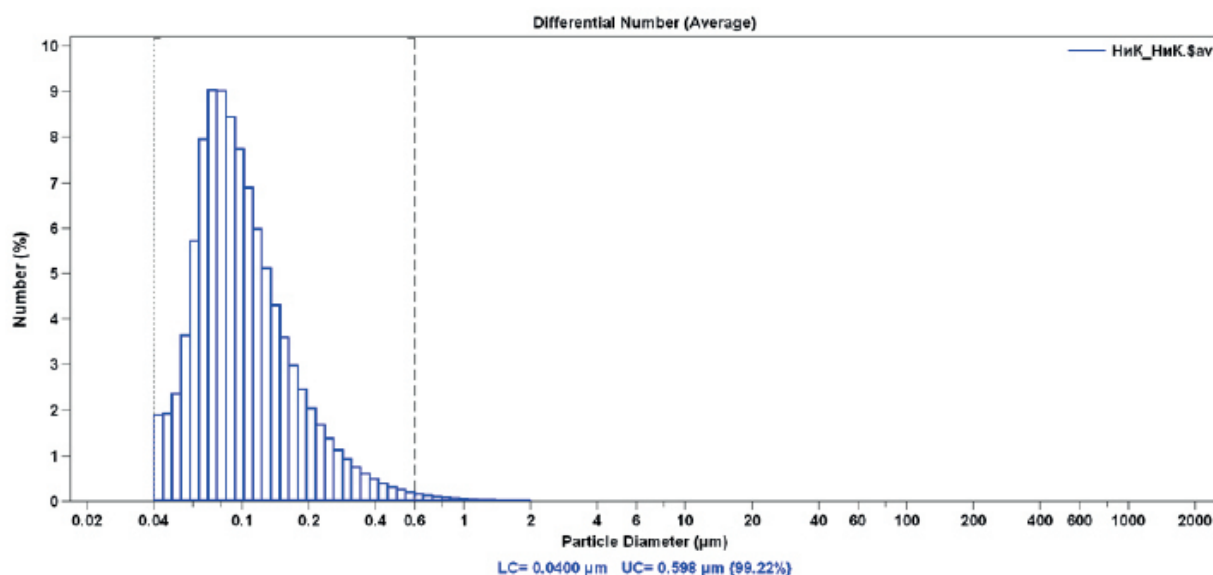


Рис. 2. Гранулометрический состав катодного осадка, полученного в электролите (I) в гальваностатическом режиме при $i = 0.15 \text{ A/cm}^2$.

лучено 59.62 г катодного осадка и 28.12 г анодного шлама. Химический состав анодного шлама, полученного при анодном растворении в азотнокислом электролите сплава ЖС32-ВИ в гальваностатическом режиме при $I = 1.5 \text{ A}$, % масс.: Al – 6.98; Cr – 3.95; Co – 5.23; Ni – 26.0; Re – 1.93; Nb – 5.58; Mo – 6.22; Ta – 15.4; W – 28.8.

Из приведенных данных следует, что при растворении сплава ЖС32-ВИ в гальваностатическом режиме при силе тока в диапазоне значений 0.5–2.5 А происходит количественное разделение составляющих его компонентов: в анодном шламе концентрируются тугоплавкие металлы – ниобий, тантал, молибден и вольфрам, в электролит переходят частично кобальт

и рений и основное количество алюминия, хрома и никеля. При достижении в растворе концентрации никеля около $5\text{--}7 \text{ г/дм}^3$ начинается его выделение на катоде в виде плотно сцепленного осадка совместно с кобальтом.

Химический состав катодного осадка, полученного при анодном растворении сплава ЖС32-ВИ в азотнокислом электролите в гальваностатическом режиме при силе тока $I = 1.5 \text{ A}$, % масс.: Ni – 82.6; Co – 15.9; Cr – 0.35; Re – 1.08; Al – 0.05. Данные рентгенофазового анализа, приведенные на табл. 2 и на рис. 3, свидетельствуют о том, что катодный осадок представляет механическую смесь индивидуальных порошков никеля и кобальта.

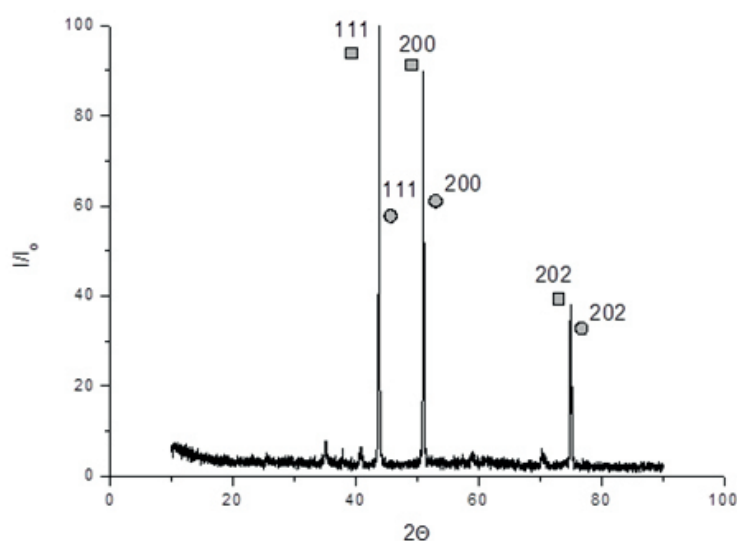


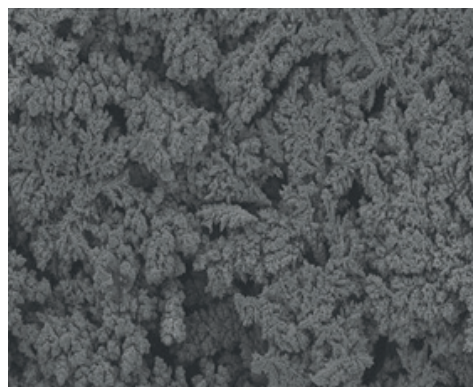
Рис. 3. Рентгенограмма катодного осадка, полученного при анодном растворении сплава ЖС32-ВИ в гальваностатическом режиме при $I = 1.5 \text{ A}$: $\circ$ – Co, $\square$ – Ni.

Таблица 2. Идентификация рентгенограммы катодного осадка, полученного при анодном растворении сплава ЖС32-ВИ в гальваностатическом режиме при $I = 1.5$ А

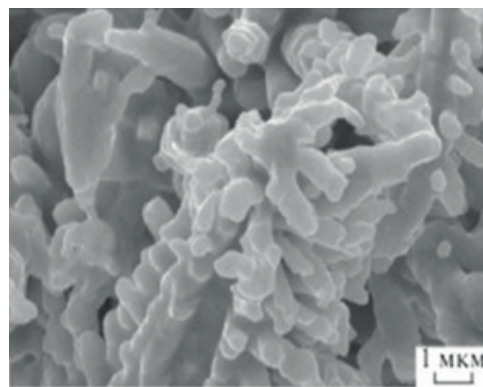
Фаза	Катодный осадок		Карточка (PDF-2) № 96-901-3032	
	2Θ	$I, \%$	2Θ	$I, \%$
Ni	43.78	100	43.71	100.0
	50.98	89.8	50.92	44.9
		37.9	74.88	21.9
Фаза	Катодный осадок		Карточка (PDF-2) № 96-901-2933	
	$d, \text{\AA}$	$I, \%$	$d, \text{\AA}$	$I, \%$
Ni	43.82	71.1	43.76	100.0
	51.02	65.2	50.97	44.7
		26.5	74.96	21.6

Следует отметить, что в отсутствие органических добавок образуется плотный катодный никельсодержащий осадок. Одновременно наблюдается интенсивное выделение водорода на начальной стадии, которое прекращается с развитием поверхности электрода за счет осаждения металлов. Микрофотографии катодного осадка, полученного при электрохимической перера-

ботке жаропрочного сплава в азотнокислом электролите с концентрацией 100 г/дм^3 , приведены на рис. 4. Полученный катодный осадок характеризуется ярко выраженной дендритной структурой, дендриты сильно разветвлены, срастание частиц происходит по направлениям сингонии образующихся кристаллов и дендритных «веточек».



×500



×1000

Рис. 4. Микрофотографии катодного осадка, полученного при электрохимической переработке жаропрочного сплава ЖС32-ВИ в азотнокислом электролите.

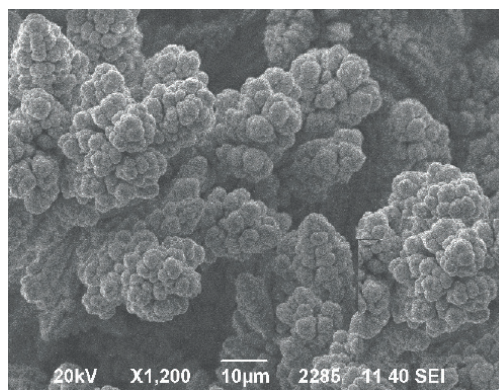
Добавление сульфосалициловой кислоты в целом сопровождается малым количеством выделяемого водорода; порошок становится мелкозернистым, однородным. Полученные данные хорошо согласуются с имеющимися литературными [18–21]. Образование мелкодисперсных, однородных электролитических никель-кобальтсодержащих порошков в присутствии сульфосалициловой кислоты $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{COOH})(\text{SO}_3\text{N}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 5а) обусловлено, скорее всего, наличием в молекуле органического соединения карбоксильной и сульфогрупп, находящихся в *орто*-положении, которые координируются к поверхностным атомам металла. Бензольное кольцо органической молекулы ориентируется к граням кристаллов плоско-параллельно, экранируя поверхность осаждаемого металла от катионов металла, диффундирующих из объема электролита к

катоде. Это способствует уменьшению средних размеров кристаллов и, соответственно, повышению мелкозернистой фракции в осадке, образованию сферических и полусферических форм выделяемого металла и их упорядоченному расположению.

Полученные в ходе исследований данные по изучению влияния поляризующих агентов – сульфосалициловой и сульфаминовой кислот показали, что их присутствие не отражается на составе катодного осадка, но оказывает влияние на гранулометрический состав образующегося порошка: наибольшее влияние оказывает введение сульфосалициловой кислоты, благодаря чему доля мелкой фракции (менее 0.1 мкм) увеличивалась до 99.5–99.7% (на рис. 6 гранулометрический состав приведен для осадка, полученного из азотнокислого электролита).

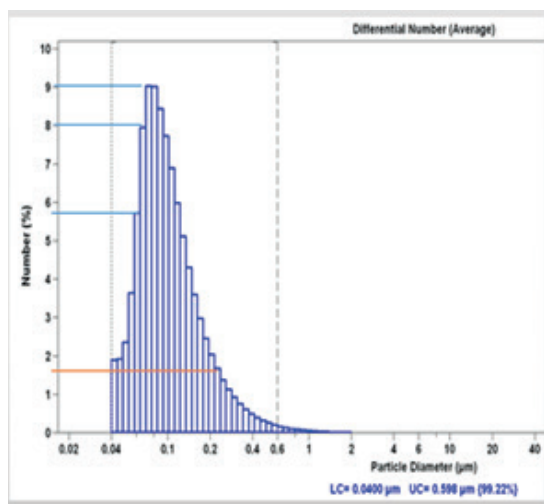


а

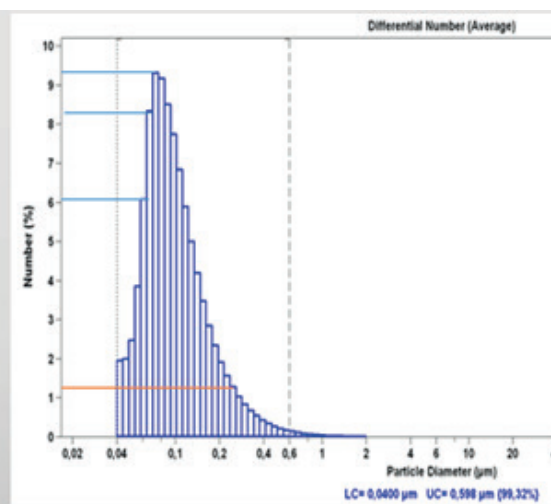


б

Рис. 5. Микрофотографии катодного осадка, выделенного при электрохимической переработке жаропрочного никелевого сплава ЖС32-ВИ в присутствии сульфосалициловой (а) и сульфаминовой (б) кислот.



а



б

Рис. 6. Гранулометрический состав катодного осадка, полученного при анодном растворении жаропрочного никелевого сплава ЖС32-ВИ из азотнокислого электролита (а) и азотнокислого электролита с добавкой 10 г/дм³ сульфосалициловой кислоты (б).

Таким образом, в ходе исследований по влиянию органических добавок на процесс электрохимической переработки жаропрочного сплава ЖС32-ВИ и дисперсность получаемого катодного продукта:

- изучено влияние состава электролита на показатели процесса электролиза и установлено, что добавка сульфосалициловой кислоты практически не оказывает влияния на протекание процесса и величину скорости растворения сплава;

- показано влияние силы тока/плотности тока на скорость электрохимического растворения сплава ЖС32-ВИ: при силе тока 1.5 А достигается максимальная скорость растворения сплава – 0.055 г/ч·см²,

причем выход по току для никеля достигает 58.9%;

- выявлено, что для азотнокислого электролита характерна более высокая скорость растворения сплава ЖС32-ВИ по сравнению с сернокислым: 0.056 и 0.035 г/ч·см² при плотности тока 0.25 А/см², соответственно;

- установлено, что величина зерен катодных осадков, полученных в указанных электролитах, практически одинакова: 99% зерен катодных осадков имеет размер в диапазоне от 0.04 до 0.60 мкм; основное отличие заключается в незначительном увеличении количества мелкой фракции при добавлении в состав электролита сульфосалициловой кислоты.

Список литературы:

1. Rao S.R. Resource recovery and recycling from metallurgical wastes. V. 7. Elsevier Science, 2006. 580 p.
2. Lutz L.J., Parker S.A., Stephenson J.B. Recycling of contaminated superalloy scrap via electrochemical processes // TMS Annual Meeting. 1993. P. 1211–1220.

References:

1. Rao S.R. Resource recovery and recycling from metallurgical wastes. V. 7. Elsevier Science, 2006. 580 p.
2. Lutz L.J., Parker S.A., Stephenson J.B. Recycling of contaminated superalloy scrap via electrochemical processes. *TMS Annual Meeting*. 1993: 1211-1220.

3. Prasad V.V.S., Rao A.S., Prakash U., Rao V.R., Rao P.K., Gupta M.K. Recycling of super alloy scrap through electro slag remelting // *ISIJ Int.* 1996. V. 36. № 12. P. 1459–1464. DOI: 10.2355/isijinternational.36.1459
4. Flow studies for recycling metal commodities in the United States / Ed. S.F. Sibley. Reston, Virginia: US Geological Survey, 2004. 182 p.
5. Worrell E., Reuter M.A. Handbook of Recycling: State-of-the-art for Practitioners, Analysts, and Scientists. Amsterdam: Elsevier, 2014. 600 p.
6. Палант А.А., Брюквин В.А., Левин А.М., Левчук О.М. Комплексная электрохимическая технология переработки отходов жаропрочных никелевых сплавов, содержащих рений, вольфрам, тантал, ниобий и другие ценные металлы // *Металлы*. 2014. № 1. С. 25–27.
7. Палант А.А., Брюквин В.А., Левчук О.М., Палант А.В., Левин А.М. Способ электрохимической переработки металлических отходов жаропрочных никелевых сплавов, содержащих рений: Пат. 2401312 РФ. № 2009113255/02; заявл. 09.04.2009; опубл. 10.10.2010. Бюл. № 28.
8. Stoller V., Olbrich A., Meese-Marktscheffel J., Mathy W., Erb M., Nietfeld G., Gille G. Process for electrochemical decomposition of superalloys: Pat. 10155791 DE. Publ. 17.07.2003.
9. Krynitz U., Olbrich A., Kummer W., Schloh M. Method for the decomposition and recovery of metallic constituents from super alloys: Pat. 5776329 USA. Publ. 07.07.1998.
10. Stoller V., Olbrich A., Meese-Marktscheffel J., Mathy W., Erb M., Nietfeld G., Gille G. Electrochemical dissolution process for disintegrating super alloy scraps: Pat. 1312686 EP. Publ. 21.05.2003.
11. Srivastava R., Kim M., Lee J., Jha M.-K., Kim B.-S. Resource recycling of superalloys and hydrometallurgical challenges // *J. Mater. Sci.* 2014. V. 49. Iss. 14. P. 4671–4686.
12. Шипачев В.А. Некоторые технологические приемы выделения и очистки рения из жаропрочных сплавов // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2012. № 20. С. 365–368.
13. Палант А.А., Брюквин В.А., Левчук О.М. Комплексная электрохимическая переработка металлических отходов ренийсодержащего жаропрочного никелевого сплава в сернокислых электролитах // *Электromеталлургия*. 2010. № 7. С. 29–33.
14. Chernyshova O.V., Drobot D.V. Variants of electrochemical processing of rhenium-containing high-temperature alloy // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2018. V. 52. № 4. P. 711–716.
15. Чернышова О.В., Чернышов В.И., Дробот Д.В., Махонько М.В. Способ извлечения никеля при электрохимической переработке жаропрочных никеле-
3. Prasad V.V.S., Rao A.S., Prakash U., Rao V.R., Rao P.K., Gupta M.K. Recycling of super alloy scrap through electro slag remelting. *ISIJ Int.* 1996; 36(12): 1459-1464. DOI: 10.2355/isijinternational.36.1459
4. Flow studies for recycling metal commodities in the United States. Ed. S.F. Sibley. Reston, Virginia: US Geological Survey, 2004. 182 p.
5. Worrell E., Reuter M.A. Handbook of Recycling: State-of-the-art for Practitioners, Analysts, and Scientists. Amsterdam: Elsevier, 2014. 600 p.
6. Palant A.A., Bryukvin V.A., Levin A.M., Levchuk O.M. Combined electrochemical processing of the wastes of nickel super alloys containing rhenium, tungsten, tantalum, niobium and other precious metals. *Metally (Metals)*. 2014; 1: 25-27. (in Russ.)
7. Palant A.A., Bryukvin V.A., Levchuk O.M., Palant A.V., Levin A.M. Method of electrochemical processing of metal waste of heat-resistant nickel alloys containing rhenium: pat. 2401312 RF. No. 2009113255/02; filled 04/09/2009; publ. 10/10/2010. (in Russ.)
8. Stoller V., Olbrich A., Meese-Marktscheffel J., Mathy W., Erb M., Nietfeld G., Gille G. Process for electrochemical decomposition of superalloys: Pat. 10155791 DE. Publ. 07/17/2003.
9. Krynitz U., Olbrich A., Kummer W., Schloh M. Method for the decomposition and recovery of metallic constituents from super alloys: Pat. 5776329 USA. Publ. 07/07/1998.
10. Stoller V., Olbrich A., Meese-Marktscheffel J., Mathy W., Erb M., Nietfeld G., Gille G. Electrochemical dissolution process for disintegrating super alloy scraps: Pat. 1312686 EP. Publ. 05/21/2003.
11. Srivastava R., Kim M., Lee J., Jha M.-K., Kim B.-S. Resource recycling of superalloys and hydrometallurgical challenges. *J. Mater. Sci.* 2014; 49(14): 4671-4686.
12. Shipachev V.A. Some technological measures to extract and purify rhenium from heat-resistant materials. *Khimiya v interesakh ustojchivogo razvitiya (Chemistry for Sustainable Development)*. 2012; 20: 365-368. (in Russ.)
13. Palant A.A., Bryukvin V.A., Levchuk O.M. Complex electrochemical processing of metallic rhenium-containing wastes of high-temperature nickel alloy in sulphate electrolytes. *Elektrometallurgiya (Electrometallurgy)*. 2010; 7: 29-33. (in Russ.)
14. Chernyshova O.V., Drobot D.V. Variants of electrochemical processing of rhenium-containing high-temperature alloy. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2018; 52(4): 711-716.
15. Chernyshova O.V., Chernyshov V.I., Drobot D.V., Makhon'ko M.V. Method of extraction of nickel during electrochemical processing of heat-resistant nickel alloys: pat. 2542182 RF. No. 2013145573/02; filled 10/11/2013; publ. 05/20/2015. (in Russ.)

левых сплавов: Пат. 2542182 РФ. № 2013145573/02; заявл. 11.10.2013; опубл. 20.05.2015. Бюл. № 5.

16. Гайдаренко О.В., Чернышов В.И., Чернышов Ю.И. Способ измерения потенциала рабочего электрода электрохимической ячейки под током: Пат. № 2106620 РФ. № 96108732/25; заявл. 26.04.1996; опубл. 10.03.1998. Бюл. № 3.

17. Чернышова О.В., Канагатов Д.Г., Дробот Д.В. Получение никель-кобальтового концентрата при переработке ренийсодержащего жаропрочного сплава // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. 2016. № 6. С. 40–48.

18. Кобжанов А.С., Курбатов А.П., Романов Г.А. Влияние состава электролита и температуры на электроосаждение порошков меди // Промышленность Казахстана. 2005. Т. 3. № 30. С. 80–81.

19. Исаев А.В., Седаков А.Ю. Исследование механизма катодного восстановления никеля в сульфатном электролите // Новые промышленные технологии. 2009. № 5. С. 12–15.

20. Ваграмян А.Т., Жамаргорцяц М.А. Электроосаждение металлов и ингибирующая адсорбция. М.: Наука, 1969. 199 с.

21. Виноградов С.Н., Севастьянов Н.В. Сульфосалицилатный электролит для осаждения сплава медь-никель: Пат. 2365683 РФ. № 2008138832/02; заявл. 30.09.2008; опубл. 27.08.2009. Бюл. № 24.

22. Байконурова А.О., Усольцева Г.А., Акпанбаев Р.С., Абушахман О.Ш. Влияние добавок органических веществ на качество электролитического медного порошка // Изв. научно-техн. общества «КАХАК». 2011. № 1(31). С. 35–39.

23. Скибина Л.М., Дороган И.В., Бумбер А.А., Бурдина Е.И. Влияние комплексообразования ионов кадмия с *N*-метилпирролидоном на кинетику их электровосстановления в сульфатном электролите // Электрохимия. 2013. Т. 49. № 2. С. 138–145.

24. Sharifirad M., Omrani A., Rostami A. Electrodeposition and characterization of polypyrrole films on copper // J. Electroanal. Chem. 2010. V. 645. P. 149–158.

25. Седойкин А.А., Цупак Т.Е. Роль миграционного массопереноса при электроосаждении никеля из сульфатно-хлоридных и хлоридных растворов, содержащих янтарную кислоту // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 3. С. 343–350.

16. Gajdarenko O.V., Chernyshov V.I., Chernyshov Yu.I. Method for measuring the potential of a working electrode of an electrochemical cell under a current: Pat. 2106620 RF. No. 96108732/25; filled 04/26/1996; publ. 03/10/1998. (in Russ.)

17. Chernyshova O.V., Kanagatov D.G., Drobot D.V. Nickel-cobalt concentrate production under the processing of rhenium-containing high-temperature alloy. *Izvestiya VUZov. Tsvetnaya metallurgiya* (Nonferrous Metallurgy). 2016; 6: 40-48. (in Russ.)

18. Kobzhanov A.S., Kurbatov A.P., Romanov G.A. Influence of electrolyte composition and temperature on the electrodeposition of copper powders. *Promyshlennost' Kazakhstana* (Industry of Kazakhstan). 2005; 30(3): 80-81. (in Russ.)

19. Isaev A.V., Sedakov A.Yu. Investigation of the mechanism of cathodic nickel reduction in sulfamate electrolyte. *Novye promyshlennye tekhnologii* (New Industrial Technologies). 2009; 5: 12-15. (in Russ.)

20. Vagramyan A.T., Zhamargortsyants M.A. Electrodeposition of metals and inhibiting adsorption. Moscow: Nauka Publ., 1969. 199 p. (in Russ.)

21. Vinogradov S.N., Sevast'yanov N.V. Sulfosalicylate electrolyte for deposition of copper-nickel alloy: pat. 2365683 RF. No. 2008138832/02; filled 09/30/2008; publ. 08/27/2009. (in Russ.)

22. Baykonurova O.A., Usoltseva G.A., Akpanbaev R.S., Abushakhman O.Sh. The effect of organic additives on the quality of electrolytic copper powder. *Izvestiya nauchno-tekhnicheskogo obshchestva "KAHAK"* (Proceedings of the scientific-technical society "QAGHAQ"). 2011; 1 (31): 35-39. (in Russ.)

23. Skibina L.M., Dorogan I.V., Bumber A.A., Burdina E.I. Effect of complexation of cadmium ions with *N*-methylpyrrolidone on kinetics of their electroreduction in sulfate electrolyte. *Ehlektrokhimiya* (Electrochemistry). 2013; 49(2): 138-145. (in Russ.)

24. Sharifirad M., Omrani A., Rostami A. Electrodeposition and characterization of polypyrrole films on copper. *J. Electroanal. Chem.* 2010; 645: 149-158.

25. Sedoikin A.A., Tsupak T.E. The role of migration mass transfer in the electrodeposition of nickel from sulfate-chloride and chloride solutions containing succinic acid. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2008; 44(3): 319-326.

Об авторах:

Чернышова Оксана Витальевна, кандидат технических наук, доцент кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов им. К.А. Большакова Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, 86). E-mail: oxcher@mitht.ru

Усольцева Галина Александровна, кандидат технических наук, ассистент профессора кафедры «Металлургические процессы, теплотехника и технология специальных материалов» Горно-металлургического института им. О. Байконурова, Satbayev University (050013, Казахстан, г. Алматы, ул. Сатпаева, 22). E-mail: nota-vesna@yandex.ru

Байконуров Ерден Галымович, Ph.D., докторант кафедры «Металлургические процессы, теплотехника и технология специальных материалов» Горно-металлургического института им. О. Байконурова, Satbayev University (050013, Казахстан, г. Алматы, ул. Сатпаева, 22). E-mail: erden_baikonurov@mail.ru

Дробот Дмитрий Васильевич, доктор химических наук, профессор кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов им. К.А. Большакова Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, 86). E-mail: dvdrobot@mail.ru

About the authors:

Oksana V. Chernyshova, Ph.D. (Engineering), Associate Professor, K.A. Bolshakov Chair of Chemistry and Technology of Rare and Scattered Elements, Nanoscale and Composite Materials, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia). E-mail: oxcher@mitht.ru.

Galina A. Usoltseva, Ph.D. (Engineering), Chair of Metallurgical Processes, Thermotechnics and Technology of Special Materials, O. Baykonurov Institute of Mining and Metallurgy, Satbayev University, (22 Satbaev st., Almaty 050013, Kazakhstan). E-mail: nota-vesna@yandex.ru

Erden G. Baykonurov, Postgraduate Student, Chair of Metallurgical Processes, Thermotechnics and Technology of Special Materials, O. Baykonurov Institute of Mining and Metallurgy, Satbayev University, (22 Satbaev st., Almaty 050013, Kazakhstan). E-mail: erden_baikonurov@mail.ru

Dmitry V. Drobot, D.Sc. (Chem.), Professor, K.A. Bolshakov Chair of Chemistry and Technology of Rare and Scattered Elements, Nanoscale and Composite Materials, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia). E-mail: dvdrobot@mail.ru

Для цитирования: Чернышова О.В., Усольцева Г.А., Байконуров Е.Г., Дробот Д.В. Получение дисперсных порошков никеля при электрохимической переработке ренийсодержащего жаропрочного сплава // Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies. 2018. Т. 13. № 6. С. 69–78. DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-6-69-78

For citation: Chernyshova O.V., Usoltseva G.A., Baykonurov E.G., Drobot D.V. Production of dispersed nickel powder in electrochemical processing of a rhenium-containing heat-resistant alloy. *Tonkie khimicheskie tekhnologii* / Fine Chemical Technologies. 2018; 13(6): 69-78. DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-6-69-78

РАЗРАБОТКА ПРИНЦИПИАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗОАМИЛАЦЕТАТА

С.К. Назанский[@], М.С. Глухова

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия

[@]Автор для переписки, e-mail: nazanski@yandex.ru

В настоящей статье на основе комплексного анализа кинетических данных и данных о фазовом равновесии жидкость–пар и жидкость–жидкость разработана технологическая схема получения изоамилацетата. Проведен анализ литературных данных по способам получения изоамилацетата. Изоамилацетат получают реакцией этерификации изоамилового спирта уксусной кислотой. Реакция протекает как в жидкой, так и в газовой фазе с использованием гомогенных и гетерогенных катализаторов. Предпочтение отдается гетерогенному катализу, так как в этом случае не существует проблемы отделения катализатора от реакционной массы.

На первом этапе работы проведено моделирование равновесия жидкость–пар и жидкость–жидкость четырехкомпонентной реакционной смеси с использованием уравнений NRTL и UNIQUAC. Анализ полученных отклонений расчетных значений температуры и состава пара показал, что для описания фазового равновесия реакционной смеси наиболее подходящей является уравнение NRTL. Данное уравнение использовалось в дальнейшем при расчете ректификации и сепарации. На основе информации о фазовом равновесии реакционной смеси синтезирована технологическая схема, которая базируется на сочетании ректификации и расслаивания, а также на рециркуляции веществ в системе. Трудность выделения чистого изоамилацетата в качестве целевого продукта связана с присутствием в системе четырех бинарных азеотропов и двух тройных. При разработке и выборе подходящей технологической схемы учитывалась возможность получения максимальных значений конверсии реагентов. Также при синтезе схемы принято допущение о бесконечной разделительной способности ректификационных колонн. Для проверки работоспособности схемы в реальных условиях проведен поверочный расчет с целью определения минимального и рабочего объема реактора, который основывался на использовании модели Ленгмюра-Хиншельвуда-Хоугена-Уотсона для описания кинетики реакции этерификации. На заключительном этапе работы проведен подбор конструктивных и режимных параметров схемы, при которых достигается высокое качество изоамилацетата.

Ключевые слова: *изоамилацетат, принципиальная технологическая схема, ректификация и расслаивание, рециркуляция.*

THE DEVELOPMENT OF A BASIC PROCESS SCHEME FOR THE PREPARATION OF ISOAMYL ACETATE

S.L. Nazanskiy[@], M.S. Glukhova

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

[@]Corresponding author e-mail: nazanski@yandex.ru

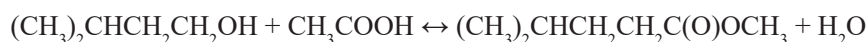
The article reports the development of a technological scheme for isoamyl acetate preparation on the basis of kinetic data, vapor-liquid and liquid-liquid equilibrium data. A review of isoamyl acetate production methods was made. At present most of the methods are based on esterification reaction, which takes place in the presence of homogenous and heterogeneous catalysts. Heterogeneous catalysis is preferred because of absence the catalyst separation problem.

In the first part of the work vapor-liquid and liquid-liquid equilibrium simulation was made. NRTL and UNIQUAC models were used to calculate phase equilibrium of a quaternary reaction mixture. It was proved by comparison of deviations of the calculated temperature and vapor mole fractions from the experimental values that NRTL is the best model for the considered mixture phase equilibrium calculations. This model was used in further calculations of distillation and liquid-liquid splitting. The choice of the technological scheme is based on the use of the principle of both distillation and liquid phase separation and the recycling of substances in the system. The difficulty in isolating pure isoamyl acetate as a product is due to the presence of four binary azeotropes and two triple ones in the system. When developing and selecting a technological scheme, the possibility of obtaining maximum conversions of the reactants was taken into account. Besides, when designing and calculating the scheme, an assumption was made about infinite separating ability of separation distillation columns. To check operating efficiency of the scheme in real conditions, a verification calculation was made to determine the minimum and working reactor volume. The minimum and working reactor volume calculation was based on the Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson model for the kinetics of the esterification reaction. The selection of constructive and operating parameters of the scheme, at which high quality of isoamyl acetate is achieved, was made.

Keywords: isoamyl acetate, process flow scheme, distillation and liquid phase splitting, recycling.

Введение

Изоамилацетат используется как растворитель в лакокрасочной, кожевенной и других отраслях промышленности, в производстве киноплёнки, целлулоида, искусственного шелка, кожи, жемчуга, фотографических плёнок, водостойкого лака и красок для металла; применяется в пищевой промышленности (ранее был известен как «грушевая эссенция») в производстве фруктовых вод, карамели [1].



Таким образом, реакционная смесь, образующаяся в процессе получения изоамилацетата, содержит четыре компонента, свойства которых представлены в табл. 1.

Таблица 1. Свойства индивидуальных веществ

№ п/п	Соединение	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	M , г/моль	ρ , г/см ³
1	Изоамиловый спирт	132	88.5	0.817
2	Уксусная кислота	117.9	60.05	1.05
3	Вода	100	18	1.00
4	Изоамилацетат	142	130.19	0.873

Сырьевой базой в данном случае выступают уксусная кислота и изоамиловый спирт.

Синтез уксусной кислоты в производственном масштабе осуществляют жидкофазным окислением ацетальдегида в присутствии смешанных катализаторов (ацетаты меди и кобальта) [1]. Водные растворы уксусной кислоты получают в качестве побочных

На сегодняшний день выпуск изоамилацетата осуществляется на ООО «Дмитриевский химический завод», Ивановская обл., г. Кинешма, компаний «Химмед» с предприятиями в г. Вологда и г. Набережные Челны, предприятием «РосКосметика», г. Николаев. Достаточно большое количество изоамилацетата производится в Японии.

В основе процесса получения изоамилацетата (ИАА) лежит реакция этерификации изоамилового спирта (ИАС) уксусной кислотой (УК) с образованием воды (В):

продуктов многих важных химических процессов, таких как производство сложных эфиров целлюлозы, терефталевой кислоты и диметилтерефталата [2].

Извлечение уксусной кислоты из этих растворов является одной из главных проблем, которая может быть решена с использованием реакционно-ректификационного процесса. В данном процессе происходит утилизация уксусной кислоты в реакции этерификации изоамилового спирта и образуется изоамилацетат.

Изоамиловый спирт – одноатомный спирт, который получают в промышленности оксосинтезом из бутенов [1]. Изоамиловый спирт также является компонентом сивушного масла, образующегося при производстве этилового спирта-ректификата с содержанием спирта 35.5% масс. Один из способов получения изоамилового спирта из сивушного масла заключается в добавлении к сивушному маслу до ректификации щелочного агента, выбранного из группы: гидроокиси, карбонаты и бикарбонаты натрия и калия, окись кальция и аммиачная вода. Установка

для выделения изоамилового спирта состоит из выпарного аппарата, конденсатора и делителя флегмы. Процесс ведут путем отгонки головной фракции до температуры в кубе 121–127 °С перекачкой кубового продукта первого выпарного аппарата во второй и перегонкой его с получением технического изоамилового спирта [3].

Технологические процессы синтеза сложных эфиров, к которым и относится изоамилацетат, можно разделить на две группы: 1) жидкофазные процессы – некаталитические или гомогенно-каталитические, в которых химическая реакция в той или иной мере совмещена с процессом разделения; 2) гетерогенно-каталитические реакции в жидкой или газовой фазе, осуществляемые в проточных аппаратах без совмещения с разделительными процессами. Процессы первой группы являются традиционными и наиболее распространенными в технологии этерификации. Их суть состоит в том, чтобы возможно полнее осуществить обратимый синтез сложного эфира, сдвигая равновесие за счет отгонки летучих продуктов (вода, сложный эфир или их азеотропная смесь).

Процесс этерификации, совмещенный с отгонкой, можно осуществлять периодическим или непрерывным способом; наибольшее применение имеет последний.

При гомогенном катализе протонными кислотами обязательна последующая стадия нейтрализации продукта. В большинстве случаев эфир остается в кубе и после нейтрализации кислоты необходима промывка эфира и т. д. Все это ведет к повышенному расходу реагентов, потере эфира и образованию сточных вод.

Процессы второй группы, например, этерификацию при катализе сульфокатионитом ведут в колонном реакторе со сплошным слоем катализатора, так как отсутствие теплового эффекта делает теплообменные устройства ненужными. Реакция протекает в жидкой фазе, причем при синтезе эфиров низших спиртов для повышения степени конверсии кислоты применяют избыток спирта. Одна из возможных схем (рис. 1) включает адиабатический реактор с насадкой (сульфокатионит), экстракционную колонну, в которой из реакционной массы извлекают водой избыточный спирт (и непревращенную кислоту), и отпарную колонну для отгонки спирта, возвращаемого в реактор. Вода, подаваемая на экстракцию, тоже рециркулирует; из системы выводят только небольшое количество реакционной воды, из которой регенерируют непревращенную кислоту. Эфир-сырец, выходящий с верха экстракционной колонны, очищают ректификацией.

Также известны два способа введения реакции этерификации, катализируемой твердыми ионообменными смолами.

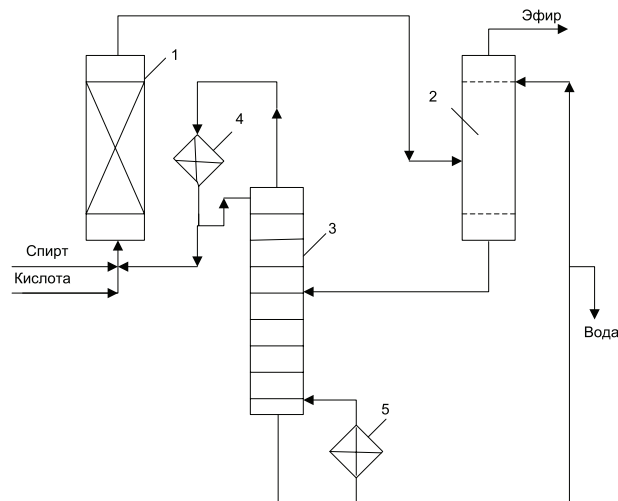


Рис. 1. Технологическая схема этерификации при катализе сульфокатионитом [4]:

- 1 – реактор; 2 – экстракционная колонна;
3 – колонна рекуперации спирта; 4 – конденсатор;
5 – кипятильник.

По первому способу (рис. 2) этерификацию осуществляют в непрерывном режиме с использованием в качестве катализатора ионообменной смолы КУ-2, размещенной в выносном реакторе. В реактор подают смесь уксусной кислоты и спирта (C_4-C_{10}) в молярном соотношении 5:1 (с учетом рецикла) при температуре 95 °С. В выносном реакторе протекает реакция этерификации до конверсии спирта 90–95%. Реакционная смесь из выносного реактора поступает в теплообменник, где подогревается до температуры 105–108 °С, а затем в куб ректификационной колонны. Образовавшиеся эфир и воду выводят из верхней части колонны после конденсации, охлаждения и разделения в сепараторе. Избыточную уксусную кислоту из куба ректификационной колонны выводят через теплообменник в сборник, откуда насосом подают в напорный бак и далее, смешивая ее с исходным спиртом и кислотой, – в реактор.

По этому способу достигается высокая конверсия спирта за счет подачи в зону реакции пятикратного мольного избытка уксусной кислоты. Это определяет необходимость организации рецикла избыточной уксусной кислоты, что требует эксплуатации металлоемкого оборудования: холодильника (или теплообменника), насоса, обратного холодильника.

Таким образом, недостатком первого способа является высокая металлоемкость оборудования, сложность аппаратного оформления, большие эксплуатационные и энергетические затраты.

Сущность второго способа заключается в следующем (рис. 3). Через выносной реактор, заполненный катализатором КУ-2, КУ-2ФПП или ПФКС-1, пропускают смесь уксусной кислоты и спирта (или

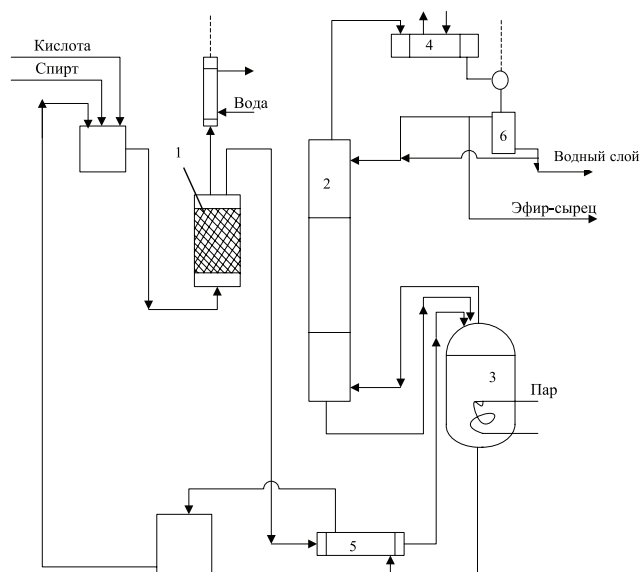


Рис. 2. Технологическая схема получения ацетатов одноатомных алифатических спиртов C_4-C_{10} при катализе катионообменными смолами с использованием рецикла кислоты [4]: 1 – реактор, 2 – ректификационная колонна, 3 – куб колонны, 4 – конденсатор, 5 – теплообменник, 6 – сепаратор.

смеси спиртов) в соотношении, близком к эквимолярному, например: 1.03–1.1 (молярное), при температуре 95 ± 1 °С. При этих условиях в реакторе протекает реакция этерификации до состояния, близкого к равновесному. Многократный молярный избыток уксусной кислоты в кубе-этерификаторе создают в начале процесса и поддерживают постоянным в течение всего цикла работы. Реакционную массу отводят в выносной куб ректификационной колонны, с верха которой отбирают гетероазетроп эфир – вода.

Все это позволяет снизить эксплуатационные расходы в производстве эфиров [4].

Однако к недостаткам второго способа можно отнести наличие отходов, содержащих уксусную кислоту.

В качестве катализаторов этерификации предлагаются также вольфрамфосфорные и молибденофосфорные кислоты на циркониевом носителе [5], из которых наибольшую активность показывают первые. Исследования свойств катализаторов и их влияния на скорость реакции продолжают. Например, предлагается заменить носитель или использовать не кислоты, а их соли с калием или цезием [6]. Ведутся разработки новых катализаторов этерификации на основе иммобилизованной липазы [7] – так называемый ферментативный синтез изоамилацетата, который дает высокий выход продукта.

Задачей данного исследования является создание технологической схемы получения изоамилацетата, лишенной вышеизложенных недостатков и позволяющей достигать более высокую конверсию реагентов.

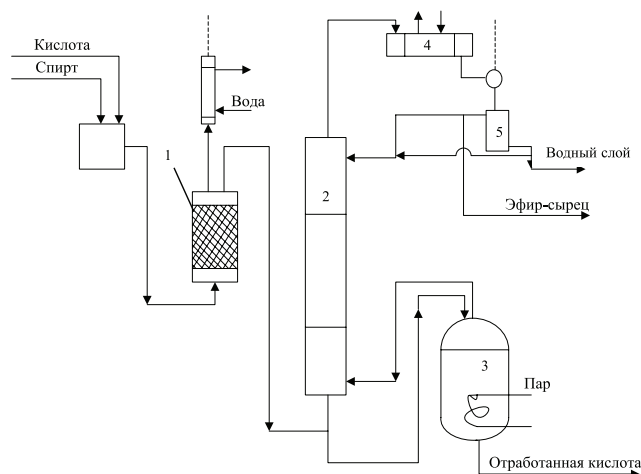


Рис. 3. Технологическая схема получения ацетатов одноатомных алифатических спиртов C_4-C_{10} при катализе катионообменными смолами без использования рецикла [4]: 1 – реактор, 2 – ректификационная колонна, 3 – куб-этерификатор, 4 – конденсатор, 5 – сепаратор.

Все компоненты реакционной смеси при нормальных условиях являются жидкостями, поэтому для разделения данной смеси целесообразно использовать ректификацию. Для выяснения возможностей процесса ректификации и синтеза принципиальной технологической схемы получения изоамилацетата необходима информация о равновесии жидкость–пар реакционной смеси.

Математическое моделирование фазового равновесия реакционной системы

В литературе практически отсутствуют экспериментальные данные по парожидкостному равновесию рассматриваемой смеси, поэтому было принято его математическое моделирование. Для расчета коэффициентов активности в жидкой фазе использовались модели NRTL и UNIQUAC, которые пригодны для расчета равновесия жидкость–пар и жидкость–жидкость и хорошо зарекомендовали себя при моделировании равновесия в ацетатных системах [8].

Моделирование равновесия жидкость–пар исследуемой системы проводили с учетом неидеальности паровой фазы в связи с тем, что одним из компонентов реакционной смеси является уксусная кислота, которая способна в паровой фазе образовывать димеры. Наличие димеров учитывалось при помощи константы равновесия димеризации уксусной кислоты в парах, а также констант равновесия образования перекрестных димеров. На первом

этапе выбор модели парожидкостного равновесия (ПЖР) основывался на определении отклонений по температуре и составу паровой фазы относительно найденных в литературе [9] экспериментальных данных по равновесию жидкость–пар смеси вода – изоамилацетат. Параметры бинарного взаимодействия для остальных бинарных составляющих получены с использованием групповой модели UNIFAC. Результаты моделирования ПЖР системы вода – изоамилацетат приведены в табл. 2 и указывают на примерно

одинаковое качество описания фазового равновесия обоими уравнениями.

Однако последующее моделирование ПЖР в реакционной системе показало, что уравнение UNIQUAC не воспроизводит даже наличие тройного азеотропа В-ИАС-ИАА [10], поэтому в итоге для дальнейшего исследования фазового равновесия была выбрана модель NRTL.

В табл. 3 приведены температуры кипения и составы азеотропов.

Таблица 2. Погрешность описания равновесия жидкость–пар системы вода – изоамилацетат

Отклонение	Уравнения локальных составов			
	NRTL		UNIQUAC	
	Δt , °C	Δy , мол. д.	Δt , °C	Δy , мол. д.
Минимальное	0.515	0.004	0.095	0.002
Максимальное	2.857	0.012	2.579	0.011
Среднее	1.214	0.005	0.902	0.007

Таблица 3. Температуры кипения и составы азеотропов при давлении 1 атм

Азеотроп	Обозначение	Температура кипения, °C	Состав, мол. д., x_1 (x_2)
Изоамилацетат – вода	Az_1	95.015	0.200
Изоамиловый спирт – вода	Az_2	96.499	0.125
Изоамиловый спирт – изоамилацетат	Az_3	129.201	0.936
Уксусная кислота – изоамиловый спирт	Az_5	132.176	0.232
Изоамиловый спирт – вода – изоамилацетат	Az_4	95.006	0.088 0.801
Уксусная кислота – изоамиловый спирт – изоамилацетат	Az_6	131.030	0.280 0.543

Примечание: Az_2 , Az_3 , Az_4 – гетероазеотропы.

На следующем этапе данной работы на основе полученной информации были синтезированы структуры диаграммы дистилляции и расслаивания, представленные на рис. 4 и 5, соответственно.

Из рис. 4 видно, что концентрационное пространство реакционной системы разделено поверхностью УК – вода – Az_2 – Az_4 – Az_3 – Az_6 на две области дистилляции. Часть разделяющей поверхности, содержащая точки азеотропов Az_2 и Az_4 , расположена в области расслаивания (рис. 5).

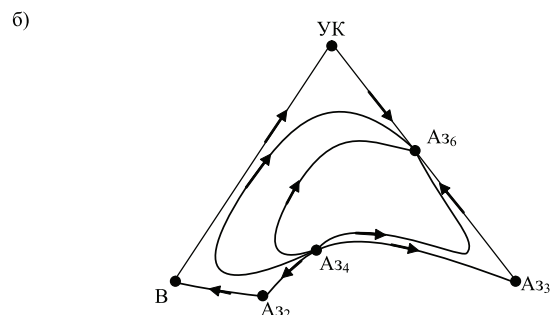
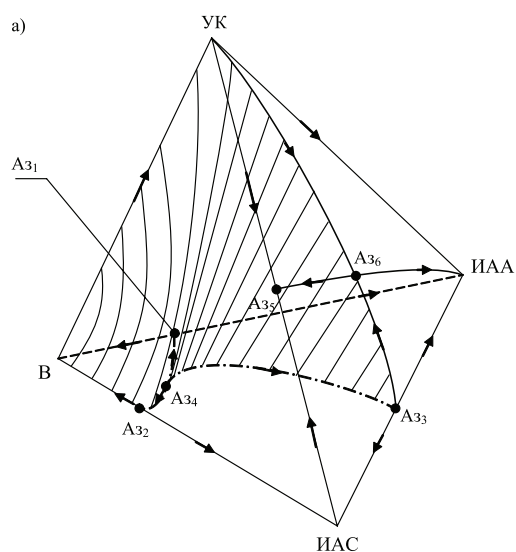


Рис. 4. Диаграмма парожидкостного равновесия смеси изоамиловый спирт (ИАС) – уксусная кислота (УК) – изоамилацетат (ИАА) – вода (В) при давлении 1 атм: а) структура диаграммы дистилляции; б) качественный ход дистилляционных линий внутри разделяющей поверхности.

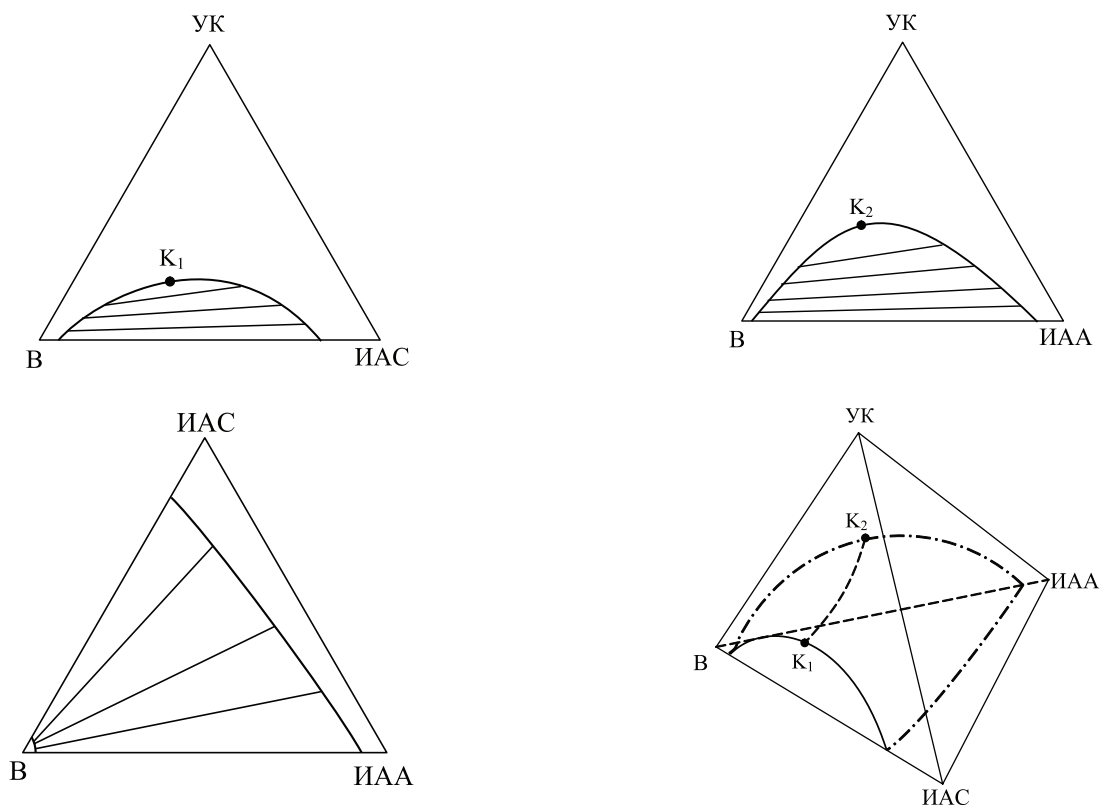


Рис. 5. Качественный ход нод жидкость–жидкость в системе изоамиловый спирт (ИАС) – уксусная кислота (УК) – изоамилацетат (ИАА) – вода (В) при температуре 50 °С.

Если состав реакционной смеси принадлежит области дистилляции, в которой изоамилацетат является устойчивым узлом, то целевой продукт может быть выделен из четырехкомпонентной смеси в кубе ректификационной колонны.

Вершина тетраэдра, соответствующая воде, является особой точкой типа «седло» и, следовательно, вода не может быть выделена с использованием одной ректификационной колонны.

Из сравнения структур диаграмм расслаивания (рис. 5) и равновесия жидкость–пар системы уксусная кислота – изоамиловый спирт – изоамилацетат – вода (рис. 4) следует, что границы области расслаивания находятся в разных областях дистилляции, следовательно, имеется возможность разделения реакционной смеси на практически чистые компоненты с помощью явления расслаивания.

Принципиальная технологическая схема процесса

При синтезе возможных технологических схем нас в первую очередь будет интересовать их принципиальная работоспособность (теоретическая возможность получения полной конверсии по реагенту и выделения продуктов реакции в чистом виде). Поэтому будем считать, что все ректификационные колонны обладают бесконечной разделительной способностью (бесконечная высота и бесконечный

поток орошения), а химический реактор может иметь бесконечно большой объем (фактически это означает, что в схеме используется равновесный реактор). Очевидно, что если даже при этих допущениях схема окажется неработоспособной, то она останется неработоспособной и при конечных значениях высот колонн, потоках орошения и объема реактора.

На основе совместного анализа структур диаграмм равновесия жидкость–пар и жидкость–жидкость предложена следующая принципиальная технологическая схема получения изоамилацетата, представленная на рис. 6. Схема является рециркуляционной системой «реактор – блок разделения». Специфика функционирования подобных систем рассмотрена в работах [11–14].

В соответствии с предложенной структурой схемы поток питания состава x_f смешивается с рециркулирующим потоком x_{w2} и подается на вход химического реактора Р. Поток на выходе из реактора x_r смешивается с органическим слоем x' флорентийского сосуда Ф и подается в первую ректификационную колонну К1, где происходит отделение изоамилацетата от реакционной смеси в виде кубового продукта. Состав дистиллята первой колонны x_{d1} принадлежит сепаратрическому многообразию. Структура последнего позволяет выделить в дистилляте второй колонны К2 поток состава, близкого к

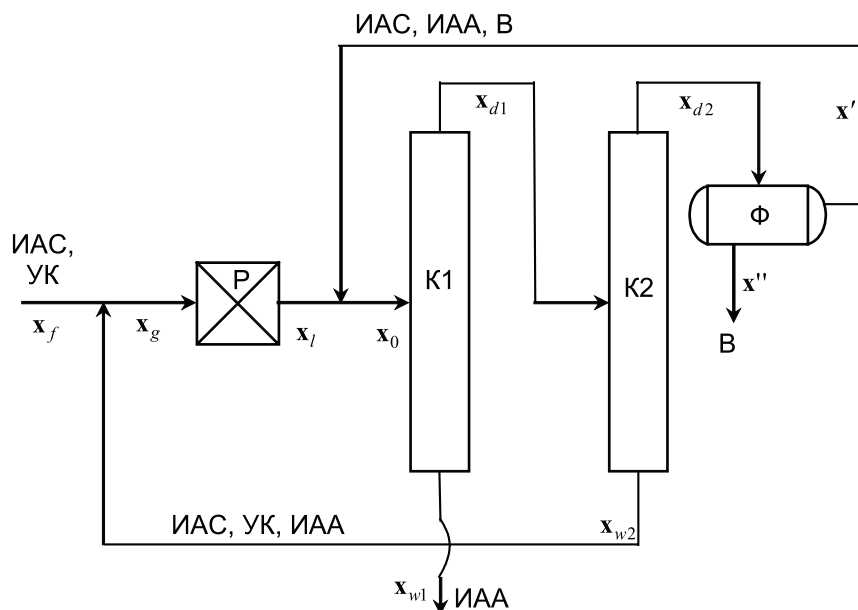


Рис. 6. Принципиальная технологическая схема получения изоамилацетата.

тройному азеотропу ИАА-ИАС-В (x_{d2}), а в кубовом продукте x_{w2} – смесь ИАС-УК-ИАА. Дистиллят колонны K2 поступает во флорентийский сосуд Ф, а кубовый продукт возвращается на вход реактора Р. После расслаивания органический слой x' , содержащий изоамилацетат, воду и изоамиловый спирт, возвращается в колонну K1, а водный слой x'' , состоящий практически из чистой воды, выводится из системы.

Для проверки работоспособности предложенной схемы проведен ее поверочный расчет при конечных значениях высоты колонны и потоков орошения. При расчете использовались модели ректификационных колонн с теоретическими тарелками и уравнениями тепловых и материальных балансов.

Расчеты проводились при следующих исходных данных:

- поток питания системы 50 кмоль/ч изоамилового спирта и 50 кмоль/ч уксусной кислоты;
- температура потока питания системы 20 °С.
- давление в системе 1 атм.

На первом этапе рассчитывался минимальный объем реактора $V_{\min}$ из условия 100%-ной конверсии [15]:

$$P = V_{\min} \times w_{\max} = f_{\text{ИАС}} = f_{\text{УК}}, \quad (1)$$

откуда

$$V_{\min} = \frac{f_{\text{ИАС}}}{w_{\max}}, \quad (2)$$

где Р – производительность реактора, кмоль/ч;

$w_{\max}$ – максимальная скорость реакции, кмоль/(м³ ч);

$f_{\text{ИАС}}, f_{\text{УК}}$ – потоки питания системы по изоамиловому спирту и уксусной кислоте соответственно, кмоль/ч.

Для расчета скорости реакции этерификации использовалось уравнение, основанное на квазигомогенной модели Ленгмюра-Хиншельвуда-Хоугена-Уотсона (Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson, LHHW). Данная модель адекватно описывает кинетику при использовании в качестве катализатора катионообменной смолы Purolite CT-175 [16]. Выражения для скоростей прямой и обратной реакции имеют вид:

$$w^+ = \frac{k^+ C_{\text{ИАС}} C_{\text{УК}}}{(1 + K_{\text{ИАС}} C_{\text{ИАС}} + K_{\text{В}} C_{\text{В}})^2} \quad (3)$$

$$w^- = \frac{k^- C_{\text{ИАА}} C_{\text{В}}}{(1 + K_{\text{ИАС}} C_{\text{ИАС}} + K_{\text{В}} C_{\text{В}})^2} \quad (4)$$

где w^+, w^- – скорости прямой и обратной реакций соответственно, кмоль/(м³ ч);

k^+, k^- – константы скорости прямой и обратной реакций соответственно, м³/(кмоль ч);

$C_{\text{ИАС}}, C_{\text{УК}}, C_{\text{ИАА}}, C_{\text{В}}$ – концентрации изоамилового спирта, уксусной кислоты, изоамилацетата и воды, соответственно, кмоль/м³;

$K_{\text{ИАС}}, K_{\text{В}}$ – константы адсорбции изоамилового спирта и воды соответственно, м³/кмоль.

Параметры уравнения оценены по экспериментальным данным [16], их значения приведены в табл. 4.

Далее проводилась оценка максимальной скорости реакции. Максимальная скорость рассчитывалась в рабочей области ректификации, а именно в области составов, из которых могут быть выделены продукты реакции. Наибольшее значение скорости реакции соответствует случаю отсутствия воды в реакционной смеси

($C_B = 0$). При этом точки состава в реакторе расположены на границе рабочей области ректификации, т. е. на разделяющей линии УК – Az_6 – Az_3 . Были проведены расчеты скорости реакции и получено ее максимальное значение 41.67 кмоль/(м³ ч). В соответствии с (2), данному значению скорости отвечает минимальный объем реактора, равный 1.2 м³.

На следующем этапе проводился подбор рабочего объема реактора идеального вытеснения. При закреплённом составе рецикла в мол. д. ($X_B = 0.2$; $X_{ИАС} = 0.3$; $X_{ИАА} = 0.106$; $X_{УК} = 0.394$) и различных объемах реактора ($V > V_{min}$) подбирали величину рецикла, при которой производительность реакто-

ра достигала заданного значения – 50 кмоль/ч. В результате расчетов было установлено, что при $V = 12$ м³ заданная величина производительности достигается при технологически приемлемой величине рецикла 220 кмоль/ч (на 100 кмоль/ч питания). Полученное значение объема реактора использовалось при дальнейшем моделировании схемы, в ходе которого проводился подбор основных конструктивных и режимных параметров схемы, обеспечивающих качество отводимого изоамилацетата, соответствующего требованиям ГОСТ. Полученные значения параметров представлены в табл. 5, составы потоков – в табл. 6.

Таблица 4. Параметры уравнения для скорости реакции при $t = 90$ °С

Параметр	Прямая реакция	Обратная реакция
k^+ , м ³ /(кмоль ч)	612.9	-
k^- , м ³ /(кмоль ч)	-	167.6
$K_{ИАС}$, м ³ /кмоль	6.110	6.110
K_B , м ³ /кмоль	7.329	7.329

Таблица 5. Режимные и конструктивные параметры принципиальной технологической схемы получения изоамилацетата

Параметр	Реактор	Колонна 1	Колонна 2	Флорент. сосуд
Давление, атм	1	1	1	1
Температура, °С	90	-	-	35-50
Объем, м ³	12	-	-	-
Число теор. тарелок	-	40	12	-
№ тарелки питания (сверху)	-	23	8	-
Флегмовое число	-	4	5	-
Дистиллят, кмоль/ч	-	279.71	87.104	-
Кубовый отбор, кмоль/ч	-	50.00	192.802	-
Органический слой	-	-	-	37.297
Водный слой	-	-	49.807	-

Таблица 6. Составы продуктовых потоков схемы

Состав, мол. д.	x_l	x_{wl}	x_{d1}	x_{w2}	x_{d2}	x'	x''
Изоамиловый спирт	0.311	0.000	0.380	0.471	0.180	0.414	0.004
Уксусная к-та	0.136	0.007	0.142	0.205	0.001	0.003	0.000
Изоамилацетат	0.383	0.993	0.256	0.324	0.105	0.243	0.001
Вода	0.170	0.000	0.222	0.000	0.714	0.340	0.995
Суммарные потоки, кмоль/ч							
	292.802	50.000	279.906	192.802	87.104	37.297	49.807

Заключение

С использованием вычислительного эксперимента и термодинамико-топологического анализа структуры фазовой диаграммы четырехкомпонентной реакционной системы предложена принципиальная технологическая схема получения изоамилацетата. Схема базируется на двух технологических принципах: рециркуляции и перераспределении полей кон-

центраций между областями ректификации за счет расслаивания жидкой фазы. Определены конструктивные и режимные параметры реактора, ректификационных колонн, флорентийского сосуда, обеспечивающие получение продукта требуемого качества.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 16-19-10632.

Список литературы:

1. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1988. 592 с.
2. Жуков В.И., Валькович Г.В., Гершберг М.И. Способ получения сложных эфиров и/или их смесей / заявитель и патентообладатель АО «Ставропольполимер»: пат. 2127722 РФ. – № 95122059/04, заявл. 26.12.1995; Б.И. № 8, 1999.
3. Мисюков Н.В., Бжицкий В.А., Ананьин А.А. Способ получения изоамилового спирта (варианты) / заявитель и патентообладатель ЗАО «Нитрометан»: пат. 2196763 РФ. – № 2001113421/04, заявл. 21.05.2001; Б.И. № 2, 2003.
4. Глухарева М.И., Никопаева Н.Н., Чашин А.М., Антонова Т.Ю. Способ получения ацетатов одноатомных алифатических спиртов C_4-C_{10} / заявитель и патентообладатель «Центральный научно-исследовательский и проектный институт лесотехнической промышленности»: пат. 1744941 РФ. – № 4822074/04, заявл. 03.05.1990; Б.И. № 13, 1995.
5. Pizzio L., Vazquez P., Caceres C. Tungstophosphoric and molybdophosphoric acids supported on zirconia as esterification catalysts // *Catal. Lett.* 2001. V. 77. № 4. P. 233–239.
6. Pizzio L.R., Blanco M.N. Isoamyl acetate production catalyzed by $H_3PW_{12}O_{40}$ on their partially substituted Cs or K salts // *Appl. Catal. A: General*. 2003. Iss. 255. P. 265–277.
7. Romero M.D., Calvo L., Alba C., Habulin M. Enzymatic synthesis of isoamyl acetate with immobilized *Candida antarctica* lipase in supercritical carbon dioxide // *J. Supercrit. Fluids*. 2005. V. 33. P. 77–84.
8. Жучков В.И., Назанский С.Л., Крупинова О.Н., Фролкова А.К. Парожидкостное равновесие в системах, содержащих изобутилацетат, уксусную кислоту и метилэтилкетон // *Тонкие химические технологии*. 2016. Т. 11. № 2. С. 38–45.
9. Людмирская Г.С., Барсукова Т.А., Богомольный А.М. Равновесие жидкость – пар: Справочник. Л.: Химия, 1987. 336 с.
10. Огородников С.К., Лестева Т.М., Коган В.Б. Азеотропные смеси: Справочник. Л.: Химия, 1971. 848 с.
11. Нагиев М.Ф. Теоретические основы рециркуляционных процессов в химии. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 362 с.
12. Дуев С.И. Теория рециркуляционной системы реактор – блок разделения: дис. ... д-ра. техн. наук. М., МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1993. 396 с.
13. Солохин А.В., Назанский С.Л., Тимофеев В.С. Возможность использования режима бесконечной эффективности по разделению для анализа стационарных состояний рециркуляционных реакционно-ректификационных систем // *Теор. основы хим.*

References:

1. Lebedev N.N. Chemistry and technology of basic organic and petrochemical synthesis. Moscow: Khimiya Publ., 1988. 592 p. (in Russ.)
2. Zhukov V.I., Val'kovich G.V., Gershberg M.I. Methods of producing esters and/or their mixtures. Applicant and copyright holder «Stavropolpolymer»: Patent 2127722 RU. – No. 95122059/04, filled 12/26/1995. (in Russ.)
3. Misyukov N.V., Bzhitskiy V.A., Anan'in A.A. Method for the preparation of isoamyl alcohol (variants). Applicant and copyright holder «Nitrometan»: Patent 2196763 RU. – No. 2001113421/04, filled 05/21/2001. (in Russ.)
4. Glukhareva M.I., Nikopaeva N.N., Chachshin A.M., Antonova T.Yu.; Method for the preparation of acetates of monohydric aliphatic alcohols. Applicant and copyright holder «Central Research and Design Institute of the Forestry Industry»: Patent 1744941 RU. – No. 4822074/04, filled 05/03/1990. (in Russ.)
5. Pizzio L., Vazquez P., Caceres C. Tungstophosphoric and molybdophosphoric acids supported on zirconia as esterification catalysts. *Catal. Lett.* 2001; 77(4): 233–239.
6. Pizzio L.R., Blanco M.N. Isoamyl acetate production catalyzed by $H_3PW_{12}O_{40}$ on their partially substituted Cs or K salts. *Appl. Catal. A: General*. 2003; 255: 265–277.
7. Romero M.D., Calvo L., Alba C., Habulin M. Enzymatic synthesis of isoamyl acetate with immobilized *Candida antarctica* lipase in supercritical carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids*. 2005; 33: 77–84.
8. Zhuchkov V.I., Nazanskiy S.L., Krupinova O.N., Frolova A.K. Vapour–liquid equilibrium in systems with isobutyl acetate, acetic acid and methyl ethyl ketone. *Tonkie khimicheskie tekhnologii (Fine Chemical Technologies)*. 2016; 11(2): 38–45. (in Russ.)
9. Ogorodnikov S.K., Lesteva T.M., Kogan V.B. Azeotropic Mixtures: St. Petersburg: Khimiya Publ., 1971. 848 p. (in Russ.)
10. Lyudmirskaya G.S., Barsukova T.A., Bogomolnii A.M. Vapor–liquid equilibrium. Handbook. St. Petersburg: Khimiya Publ., 1987. 336 p. (in Russ.)
11. Nagiev M.F. Theoretical foundations of recycling processes in chemistry. Moscow: USSR Academy of Sciences Publ., 1962. 362 p. (in Russ.)
12. Duev S.I. Theory of recycling system reactor – separating unit: D.Sc. (Eng.) Thesis. Moscow, 1993. 396 p. (in Russ.)
13. Solokhin A.V., Nazanskiy S.L., Timofeev V.S. Feasibility of using infinity separating ability assumption for steady state analysis of recycling systems. *Teoreticheskiye osnovy khimicheskoy tekhnologii (Theoretical Foundations of Chemical Technology)*. 2009; 43(1): 163–172. (in Russ.)

технологии. 2009. Т. 43. № 1. С. 163–172.

14. Назанский С.Л., Солохин А.В., Истомина О.Ю. Обобщенная математическая модель рециркуляционной системы химический реактор – блок разделения // Хим. технология. 2011. Т. 12. № 7. С. 437–443.

15. Солохин А.В., Назанский С.Л., Кийко А.В. Проектный и поверочный расчет рециркуляционной системы // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 3. С. 70–75.

16. Teo H.T.R., Saha B. Heterogeneous catalysed esterification of acetic acid with isoamyl alcohol: Kinetic studies // J. Catal. 2004. Iss. 228. P. 174–182.

14. Nazansky S.L., Solokhin A.V., Istomina O.Yu. Basic mathematical model of reactor – separation unit system. *Khimicheskaya tekhnologiya* (Chemical Technology). 2011; 12(7): 437-443. (in Russ.)

15. Solokhin A.V., Nazanskiy S.L., Kiyko A.V. Design and rating calculation of recycled system. *Vestnik MITHT* (Fine Chem. Technol.). 2013; 8(3): 70-75. (in Russ.)

16. Teo H.T.R., Saha B. Heterogeneous catalysed esterification of acetic acid with isoamyl alcohol: Kinetic studies. *J. Catal.* 2004; 228: 174-182.

Об авторах:

Назанский Сергей Леонидович, кандидат технических наук, доцент кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Глухова Марина Сергеевна, студент кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

About the authors:

Sergey L. Nazanskiy, Ph.D. (Engineering), Associate Professor of the Chair of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia).

Marina S. Glukhova, Student of the Chair of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia).

Для цитирования: Назанский С.Л., Глухова М.С. Принципиальная технологическая схема получения изоамилацетата // Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies. 2018. Т. 13. № 6. С. 79–88. DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-6-79-88

For citation: Nazanskiy S.L., Glukhova M.S. The development of a basic process scheme for the preparation of isoamyl acetate. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2018; 13(6): 79-88. (in Russ.). DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-6-79-88

ИНТЕГРАЛЬНОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ В ЧАСТИЧНО ОГРАНИЧЕННОЙ ОБЛАСТИ С РАДИАЛЬНЫМ ПОТОКОМ ТЕПЛОТЫ

Э.М. Карташов

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия

@ Автор для переписки, e-mail: kartashov@mitht.ru

Развита математическая теория построения интегральных преобразований в частично ограниченной области с радиальным потоком теплоты – массивное тело, ограниченное изнутри цилиндрической полостью. Построены: интегральное преобразование, изображение оператора в правой части уравнения нестационарной теплопроводности, формула обращения для изображения искомой функции. Предложенный подход выгодным образом отличается от классической теории дифференциальных уравнений математической физики построения обобщенных интегральных преобразований, основанной на собственных функциях соответствующих сингулярных задач Штурма–Лиувилля. Разработанный метод основан на операционном решении исходных краевых задач нестационарной теплопроводности с начальной функцией общего вида $L^2(r_0, \infty)$, принадлежащей области $r > r_0$, и однородными граничными условиями и связан с вычислением контурных интегралов Римана–Меллина от изображений, содержащих различные комбинации модифицированных функций Бесселя. Одновременно, для указанной выше области развит метод функций Грина путем построения интегральных представлений аналитических решений первой, второй и третьей краевых задач через неоднородности в исходной постановке задачи (краевые условия, функция источника в исходном уравнении). Сформулированы математические модели для нахождения соответствующих функций Грина и с помощью развитой теории интегральных преобразований выписаны функциональные соотношения всех трех функций Грина, входящих в представленную интегральную формулу. Построенные в статье функциональные соотношения могут быть использованы при рассмотрении многочисленных частных случаев практической теплофизики. Приведены конкретные возможные приложения представленных результатов во многих областях науки и техники.

Ключевые слова: *краевые задачи, интегральные преобразования, частично ограниченная область, функции Грина.*

INTEGRAL TRANSFORMATION IN A PARTIALLY BOUNDED REGION WITH A RADIAL THERMAL FLOW

E.M. Kartashov

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

@ Corresponding author e-mail: kartashov@mitht.ru

A mathematical theory is developed for constructing integral transformations in a partially bounded region with a radial heat flow — a massive body bounded from the inside by a cylindrical cavity. Constructed: an integral transformation, the image of the operator on the right side of the equation of unsteady heat conduction, the inversion formula for the image of the desired function. The proposed approach favorably differs from the classical theory of differential equations of mathematical physics for the construction of generalized integral transformations based on the eigenfunctions of the corresponding singular Sturm-Liouville problems. The developed method is based on the operational solution of the initial boundary problems of unsteady heat conduction with an initial function of a general form $L^2(r_0, \infty)$ belonging to the $r > r_0$ region and homogeneous boundary conditions and is associated with the calculation of the Riemann-Mellin contour integrals from images containing various combinations of modified Bessel functions. At the same time, for the above-mentioned region, the method of Green's functions was developed by constructing integral representations of analytical solutions of the first, second and third boundary value problems through inhomogeneities in the initial formulation of the problem (boundary conditions, source function in the initial equation). Mathematical models for finding the corresponding Green's functions are formulated, and functional relations of all three Green functions included in the presented integral formula are written out with the help of the developed theory of integral transformations. The functional relations constructed in the article can be used when considering numerous special cases of practical thermal physics. The specific possible applications of the presented results in many areas of science and technology are given.

Keywords: boundary value problems, integral transformations, partially bounded area, Green functions.

Метод интегральных преобразований, основы которого были заложены в середине прошлого столетия в трудах Г.А. Гринберга, Н.С. Кошлякова, А.В. Лыкова (ссылки в [1]) при решении краевых задач нестационарной теплопроводности и родственных явлений в областях канонического типа (пластина, цилиндр, шар), в последующие годы получил дальнейшее развитие в теоретическом [2, 3] и прикладном отношении [4–6]. Несмотря на достигнутые результаты в этой области, ряд вопросов остаются еще открытыми и требуют дальнейшего рассмотрения. Один из них – построение интегральных преобразований и формул обращений для них для уравнения параболического типа в области $\Omega = (r > r_0, t > 0)$ с радиальным потоком теплоты $T = T(r, t)$.

Исследование тепловой реакции на нагрев или охлаждение массивного тела с внутренней цилиндрической полостью – важный результат для многих приложений, в частности, при изучении температурного режима в стволе нефтяной скважины и зоны оттаивания окружающих многолетнемерзлых пород для диагностики состояния скважин и выбора оптимального режима их эксплуатации; при расчете периодически изменяющихся температур (и соответствующих термических напряжений) в стенках цилиндров паровых машин и двигателей внутреннего сгорания; в теории волноводов при исследовании влияния величины изменения поперечного сечения цилиндрического проводника на температурную волну в окружающем пространстве; при изучении распространения теплоты от проложенных в земле кабелей и труб; при изучении режима охлаждения шахт и т. д. (ссылки в [7]). Несмотря на практиче-

скую важность в теплофизике, область указанной формы начали изучать сравнительно недавно, и к настоящему времени соответствующий математический аппарат в теории интегральных преобразований развит совершенно недостаточно. Отдельные простейшие случаи при постоянных условиях нагрева изучал Николсон, однако его аргументацию нельзя считать безупречной; Титчмарш использовал интеграл Фурье-Ханкеля для первой краевой задачи; Смит применил метод контурных интегралов для постоянных условий первой краевой задачи; Фатыхов и Смирнов использовали обобщенное интегральное преобразование Вебера для второй краевой задачи (ссылки в [8]); Аттетков и Волков анализировали собственные функции сингулярной задачи Штурма-Лиувилля для построения теории при решении третьей краевой задачи [9]; Карташов рассмотрел теорию интегральных преобразований для обобщенного уравнения нестационарной теплопроводности в Ω (пластина, цилиндр, шар) [10], однако результат автора для третьей краевой задачи требует уточнения.

Специфика рассматриваемой проблемы заключается, с одной стороны, в относительной простоте исходных математических моделей, с другой – вычислительными трудностями реализации принятой схемы достижения необходимого результата, и при этом – очевидностью практической значимости применения полученных соотношений. Ниже предлагается новый подход в развитии теории интегральных преобразований в Ω , основанный на предварительном нахождении операционного решения исходной задачи с неоднородной начальной функцией и однородными граничными условиями. При этом зна-

чительно сокращаются вычислительные затраты по сравнению с подходами на основе представлений классических дифференциальных уравнений математической физики [2, 3].

1. Первая краевая задача

Развиваемый подход вначале подробно рассмотрим для первой краевой задачи вида:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right), r > r_0, t > 0, \quad (1)$$

$$T(r, t) \Big|_{t=0} = f(r), r \geq r_0, \quad (2)$$

$$T(r, t) \Big|_{r=r_0} = 0, t > 0 \quad (3)$$

$$|T(r, t)| < \infty, r \geq r_0, t \geq 0. \quad (4)$$

В пространстве изображений по Лапласу $\bar{T}(r, p) = \int_0^\infty \exp(-pt) T(r, t) dt$ решение преобразованной задачи (1)–(4)

$$\frac{d^2 \bar{T}}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d\bar{T}}{dr} - (p/a) \bar{T} = -\frac{1}{a} f(r), r > r_0, \quad (5)$$

$$\bar{T}(r, p) \Big|_{r=r_0} = 0, |\bar{T}(r, p)| < \infty, r \geq r_0 \quad (6)$$

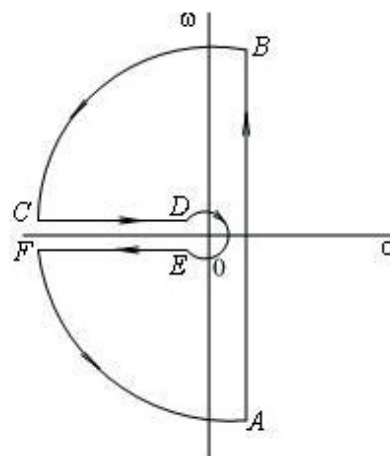
запишем в виде:

$$\begin{aligned} \bar{T}(r, p) = & \frac{1}{a} \left\{ I_0(r\sqrt{p/a}) \int_r^\infty \rho f(\rho) K_0(\rho\sqrt{p/a}) d\rho + K_0(r\sqrt{p/a}) \int_{r_0}^r \rho f(\rho) I_0(\rho\sqrt{p/a}) d\rho \right\} - \\ & - \frac{1}{a} \left\{ \frac{I_0(r_0\sqrt{p/a})}{K_0(r_0\sqrt{p/a})} K_0(r\sqrt{p/a}) \int_r^\infty \rho f(\rho) K_0(\rho\sqrt{p/a}) d\rho \right\}, \end{aligned} \quad (7)$$

где $K_0(z), I_0(z)$ – модифицированные функции Бесселя. Для нахождения оригинала изображения (7) используем теорему обращения в виде контурного интеграла Римана–Меллина [1]:

$$T(r, t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} \exp(pt) \bar{T}(r, p) dp \quad (p = \sigma + i\omega). \quad (8)$$

Подынтегральная функция в (8) имеет при $p = 0$ точку ветвления, и поэтому при вычислении интеграла (8) следует воспользоваться контуром на рисунке, приведенном справа. В этом контуре у подынтегральной функции нет нулей, условия леммы Жордано выполняются, и поэтому интеграл (8) можно заменить суммой интегралов по CD, EF и по небольшой окружности с центром в начале координат.



Наличие точки ветвления в начале координат.

При вычислении интеграла используем соотношения [8]:

$$K_0(iz) = -(\pi i / 2) [J_0(z) - iY_0(z)]; K_0(-iz) = (\pi i / 2) [J_0(z) + iY_0(z)]; I_0(\pm iz) = J_0(z),$$

где $J_0(z), Y_0(z)$ – функции Бесселя.

После ряда вычислений получаем соотношение:

$$T(r, t) = \int_0^\infty \frac{\Psi_1(\lambda r) \exp(-a\lambda^2 t)}{J_0^2(\lambda r_0) + Y_0^2(\lambda r_0)} \lambda d\lambda \int_{r_0}^\infty f(\rho) \Psi_1(\lambda \rho) \rho d\rho, \quad (9)$$

$$\text{где } \Psi_1(\lambda r) = J_0(\lambda r) Y_0(\lambda r_0) - Y_0(\lambda r) J_0(\lambda r_0). \quad (10)$$

При $t = 0$ из (9) находим:

$$f(r) = \int_0^\infty \frac{\Psi_1(\lambda r)}{J_0^2(\lambda r_0) + Y_0^2(\lambda r_0)} \lambda d\lambda \int_{r_0}^\infty f(\rho) \Psi_1(\lambda \rho) \rho d\rho. \quad (11)$$

Полученное соотношение (11) можно записать в виде:

$$\text{если } \bar{f}(\lambda) = \int_{r_0}^\infty f(\rho) \Psi_1(\lambda \rho) \rho d\rho, \quad (12)$$

$$\text{то } f(r) = \int_0^\infty \frac{\bar{f}(\lambda) \Psi_1(\lambda r)}{J_0^2(\lambda r_0) + Y_0^2(\lambda r_0)} \lambda d\lambda. \quad (13)$$

Таким образом, на основании соотношений (12)–(13) можно сделать вывод: построено интегральное преобразование функции $T(r, t)$

$$\bar{T}(\lambda, t) = \int_{r_0}^\infty T(\rho, t) \Psi_1(\lambda \rho) \rho d\rho \quad (14)$$

с формулой обращения

$$T(r, t) = \int_0^\infty \frac{\bar{T}(\lambda, t) \Psi_1(\lambda r)}{J_0^2(\lambda r_0) + Y_0^2(\lambda r_0)} \lambda d\lambda. \quad (15)$$

При этом изображение оператора справа в (1) имеет вид:

$$\int_{r_0}^\infty \Delta T(\rho, t) \Psi_1(\lambda \rho) \rho d\rho = -\frac{2}{\pi} T(r, t) \Big|_{r=r_0} - \lambda^2 \bar{T}(\lambda, t). \quad (16)$$

2. Вторая краевая задача

Операционное решение второй краевой задачи

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right), r > r_0, t > 0, \quad (17)$$

$$T(r, t) \Big|_{t=0} = f(r), r \geq r_0, \quad (18)$$

$$\frac{\partial T(r, t)}{\partial r} \Big|_{r=r_0} = 0, t > 0, \quad (19)$$

$$|T(r, t)| < \infty, r \geq r_0, t \geq 0 \quad (20)$$

имеет вид

$$\begin{aligned} \bar{T}(r, p) = & \frac{1}{a} \left\{ I_0(r\sqrt{p/a}) \int_r^\infty \rho f(\rho) K_0(\rho\sqrt{p/a}) d\rho + K_0(r\sqrt{p/a}) \int_{r_0}^r \rho f(\rho) I_0(\rho\sqrt{p/a}) d\rho + \right. \\ & \left. + \frac{I_1(r_0\sqrt{p/a})}{K_1(r_0\sqrt{p/a})} K_0(r\sqrt{p/a}) \int_{r_0}^\infty \rho f(\rho) K_0(\rho\sqrt{p/a}) d\rho \right\} \end{aligned}$$

Повторяя приведенную выше схему вычислений, приходим к интегральному преобразованию функции $T(r, t)$ для второй краевой задачи

$$\bar{T}(\lambda, t) = \int_{r_0}^\infty \rho \Psi_2(\lambda \rho) T(\rho, t) d\rho \quad (21)$$

с формулой обращения

$$T(r, t) = \int_0^\infty \frac{\Psi_2(\lambda r) \bar{T}(\lambda, t) \lambda d\lambda}{J_1^2(\lambda r_0) + Y_1^2(\lambda r_0)} \lambda d\lambda, \quad (22)$$

$$\Psi_2(\lambda r) = J_0(\lambda r) Y_1(\lambda r_0) - Y_0(\lambda r) J_1(\lambda r_0).$$

При этом

$$\int_{r_0}^\infty \Delta T(\rho, t) \Psi_2(\lambda \rho) \rho d\rho = \frac{2}{\pi \lambda} \frac{\partial T(r, t)}{\partial r} \Big|_{r=r_0} - \lambda^2 \bar{T}(\lambda, t). \quad (23)$$

3. Третья краевая задача

Операционное решение третьей краевой задачи

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right), r > r_0, t > 0, \quad (24)$$

$$T(r, t) \Big|_{t=0} = f(r), r \geq r_0, \quad (25)$$

$$\frac{\partial T(r, t)}{\partial r} \Big|_{r=r_0} = h T(r, t) \Big|_{r=r_0}, t > 0, \quad (26)$$

$$|T(r, t)| < \infty, r \geq r_0, t \geq 0. \quad (27)$$

имеет вид

$$\begin{aligned} \bar{T}(r, p) = & \frac{1}{a} \left\{ I_0(r\sqrt{p/a}) \int_r^\infty \rho f(\rho) K_0(\rho\sqrt{p/a}) d\rho + K_0(r\sqrt{p/a}) \int_{r_0}^r \rho f(\rho) I_0(\rho\sqrt{p/a}) d\rho + \right. \\ & \left. + \frac{\sqrt{p/a} I_1(r_0\sqrt{p/a}) - h I_0(r_0\sqrt{p/a})}{\sqrt{p/a} K_1(r_0\sqrt{p/a}) + h K_0(r_0\sqrt{p/a})} K_0(r\sqrt{p/a}) \int_{r_0}^\infty \rho f(\rho) K_0(\rho\sqrt{p/a}) d\rho \right\}. \end{aligned}$$

Повторяя предыдущую схему рассуждений, находим интегральное преобразование функции $T(r, t)$ в случае третьей краевой задачи:

$$\bar{T}(\lambda, t) = \int_{r_0}^\infty T(\rho, t) \Psi_3(\lambda \rho) \rho d\rho, \quad (28)$$

$$\Psi_3(\lambda r) = [J_0(\lambda r)Y_1(\lambda r_0) - Y_0(\lambda r)J_1(\lambda r_0)] + (h/\lambda)[J_0(\lambda r)Y_0(\lambda r_0) - Y_0(\lambda r)J_0(\lambda r_0)];$$

формула обращения имеет вид

$$T(r, t) = \int_0^\infty \frac{\bar{T}(\lambda, t)\Psi_3(\lambda r)}{[J_1(\lambda r_0) + (h/\lambda)J_0(\lambda r_0)]^2 + [Y_1(\lambda r_0) + (h/\lambda)Y_0(\lambda r_0)]^2} \lambda d\lambda; \quad (29)$$

при этом

$$\int_{r_0}^\infty \Delta T(\rho, t)\Psi_3(\lambda \rho)\rho d\rho = \frac{2}{\pi\lambda} \left[\frac{\partial T(r, t)}{\partial r} - hT(r, t) \right] \Big|_{r=r_0} - \lambda^2 \bar{T}(\lambda, t). \quad (30)$$

Приведенными интегральными соотношениями можно пользоваться при условии, если $f(r)$ – функция с ограниченным изменением в окрестности точки r и интеграл $\int_{r_0}^\infty \rho |f(\rho)| d\rho$ абсолютно сходится.

Следующий этап исследований – запись интегральных соотношений для аналитических решений краевых задач вида

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + F(r, t), r > r_0, t > 0, \quad (31)$$

$$T(r, t)|_{t=0} = \Phi_0(r), r \geq r_0, \quad (32)$$

$$\left[\beta_1 \frac{\partial T(r, t)}{\partial r} + \beta_2 T(r, t) \right] \Big|_{r=r_0} = \beta_3 \varphi(t), t > 0, \quad (33)$$

$$|T(r, t)| < \infty, r \geq r_0, t \geq 0. \quad (34)$$

Соотношение (33) содержит все три граничных условия при соответствующих значениях коэффициентов $\beta_i (i=1, 2, 3) (\beta_1^2 + \beta_2^2 + \beta_3^2 > 0)$. Используя подход, развитый автором в [1], приходим к искомому соотношению вида

$$\begin{aligned} T(r, t) = & \int_{r_0}^\infty r' T(r', 0) G(r, r', t) dr' + ar_0 \int_0^t \left[T(r', \tau) \frac{\partial G(r, r', t - \tau)}{\partial r'} - G(r, r', t - \tau) \frac{\partial T(r', \tau)}{\partial r'} \right] \Big|_{r=r_0} d\tau + \\ & + \int_0^t \int_{r_0}^\infty r' G(r, r', t - \tau) F(r', \tau) d\tau dr', \end{aligned} \quad (35)$$

где $G(r, r', \tau)$ – функция Грина соответствующей краевой задачи в (31)–(34), удовлетворяющая условиям:

$$\frac{\partial G}{\partial \tau} = a \left(\frac{\partial^2 G}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial G}{\partial r} \right), r > r_0, t > \tau, \quad (36)$$

$$G(r, r', t - \tau) \Big|_{t=\tau} = \frac{1}{r} \delta(r - r'), (r, r') > r_0, \quad (37)$$

$$\left(\beta_1 \frac{\partial G}{\partial r} + \beta_2 G \right) \Big|_{r=r_0} = 0, t > \tau, \quad (38)$$

$$|G(r, r', t - \tau)| < \infty, r > r_0, t > \tau. \quad (39)$$

Развитая теория интегральных преобразований позволяет вывести все функции Грина на основе решения задачи (36)–(39):

функция Грина первой краевой задачи ($\beta_1 = 0, \beta_2 = 1$)

$$G(r, r', t - \tau) = \int_0^\infty \frac{\exp[-a\lambda^2(t - \tau)] \Psi_1(\lambda r) \Psi_1(\lambda r')}{J_0^2(\lambda r_0) + Y_0^2(\lambda r_0)} \lambda d\lambda; \quad (40)$$

функция Грина второй краевой задачи ($\beta_1 = 1, \beta_2 = 0$)

$$G(r, r', t - \tau) = \int_0^\infty \frac{\exp[-a\lambda^2(t - \tau)] \Psi_2(\lambda r) \Psi_2(\lambda r')}{J_1^2(\lambda r_0) + Y_1^2(\lambda r_0)} \lambda d\lambda; \quad (41)$$

функция Грина третьей краевой задачи ($\beta_1 / \beta_2 = -h$)

$$G(r, r', t - \tau) = \int_0^\infty \frac{\exp[-a\lambda^2(t - \tau)] \Psi_3(\lambda r) \Psi_3(\lambda r')}{[J_1(\lambda r_0) + (h/\lambda)J_0(\lambda r_0)]^2 + [Y_1(\lambda r_0) + (h/\lambda)Y_0(\lambda r_0)]^2} \lambda d\lambda, \quad (42)$$

где $\Psi_i(\lambda r)$ ($i = 1, 2, 3$) приведены выше.

Предложенные соотношения (35), (40)–(42) – новые результаты в аналитической теории нестационарного теплопереноса, практическая значимость которых очевидна. Они могут быть использованы в численных экспериментах для многих частных случаев краевых функций в (31)–(34): импульсных, пульсирующих, периодических, апериодических, кусочно-постоянных и т. д. Разумеется, эти соображения не исключают прямого применения развитой теории интегральных преобразований, а только дополняют представленный математический аппарат для всестороннего изучения указанной выше области Ω .

Список литературы:

1. Карташов Э.М. Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел. М.: Высшая школа, 2001. 550 с.
2. Кошляков Н.С., Глинер Э.Б., Смирнов М.М. Уравнения в частных производных математической физики. М.: Высшая школа, 1970. 710 с.
3. Волков И.К., Канатников А.Н. Интегральные преобразования и операционное исчисление. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1996. 228 с.
4. Карташов Э.М. Метод интегральных преобразований в аналитической теории теплопроводности твердых тел // Изв. РАН. Энергетика. 1993. № 2. С. 99–127.
5. Карташов Э.М. Расчет температурных полей в твердых телах на основе улучшенной сходимости рядов Фурье-Ханкеля // Изв. РАН. Энергетика. 1993. № 3. С. 106–125.
6. Карташов Э.М., Михайлова Н.А. Интегральные соотношения для аналитических решений обобщенного уравнения нестационарной теплопроводности // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 3. С. 106–110.
7. Карташов Э.М., Кудинов В.А. Аналитическая теория теплопроводности и прикладной термодинамики. М.: URSS, 2013. 651 с.

Выводы

Развит новый математический подход построения интегральных преобразований и формул обращения для них в области, ограниченной изнутри цилиндрической полостью. Развита метод функций Грина, предложены интегральные соотношения для аналитических решений краевых задач нестационарного теплопереноса, содержащие многочисленные частные случаи практической теплофизики.

References:

1. Kartashov E.M. Analytical methods in the theory of thermal conductivity of solids. Moscow: Vysshaya shkola Publ., 2001. 550 p. (in Russ.)
2. Koshlyakov N.S., Gliner E.B., Smirnov M.M. Equations in partial derivatives of mathematical physics. Moscow: Vysshaya shkola Publ., 1970. 710 p. (in Russ.)
3. Volkov I.K., Kanatnikov A.N. Integral transforms and operational calculus. Moscow: Publishing House of the N.E. Bauman Moscow State Technical University, 1996. 228 p. (in Russ.)
4. Kartashov E.M. The method of integral transformations in the analytic theory of the thermal conductivity of solids. *Izvestiya Rossiiskoi Akademii Nauk. Energetika* (Proceedings of RAS. Power Engineering). 1993; 2: 99-127. (in Russ.)
5. Kartashov E.M. Calculation of temperature fields in solids based on improved convergence of Fourier-Hankel series. *Izvestiya Rossiiskoi Akademii Nauk. Energetika* (Proceedings of RAS. Power Engineering). 1993; 3: 106-125. (in Russ.)
6. Kartashov E.M., Mikhailova N.A. Integral relations for analytic solutions of the generalized equation of nonstationary heat conduction. *Vestnik MITHT* (Fine Chemical Technologies). 2011; 6(3): 106-110. (in Russ.)

8. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. М.: Наука, 1964. 487 с.

9. Аттетков А.В., Волков И.К. Формирование температурных полей в области, ограниченной изнутри цилиндрической полостью // Вестник МГТУ. Серия Машиностроение. 1999. № 1. С. 49–56.

10. Карташов Э.М. Об одном классе интегральных преобразований для обобщенного уравнения нестационарной теплопроводности // Инженерно-физический журнал. 2008. Т. 81. № 1. С. 123–130.

7. Kartashov E.M., Kudinov V.A. Analytical theory of heat conductivity and applied thermoelasticity. Moscow: URSS Publ., 2012. 653 p. (in Russ.).

8. Carslow G., Eger E. Thermal conductivity of solids. Moscow: Nauka Publ., 1964. 487 p. (in Russ.).

9. Attetkov A.V., Volkov I.K. Formation of temperature fields in a region bounded from within by a cylindrical cavity. *Vestnik MGTU. Mashinostroyeniye* (Herald of the Bauman Moscow State Technical University. Mechanical Engineering). 1999; 1: 49-56. (in Russ.)

10. Kartashov E.M. On a class of integral transformations for the generalized equation of nonstationary heat conductivity. *Inghenerno-phisicheskii zhurnal* (Journal of Engineering Physics and Thermophysics). 2008; 81(1): 123-130. (in Russ.)

Об авторе:

Карташов Эдуард Михайлович, доктор физико-математических наук, профессор кафедры высшей и прикладной математики, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

About the author:

Eduard M. Kartashov, D.Sc. (Physics and Mathematics), Professor of the Chair of Higher and Applied Mathematics, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

Для цитирования: Карташов Э.М. Интегральное преобразование в частично ограниченной области с радиальным потоком теплоты // Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies. 2018. Т. 13. № 6. С. 89–96. DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-6-89-96

For citation: Kartashov E.M. Integral transformation in a partially bounded region with a radial thermal flow. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2018; 13(6): 89-96. (in Russ.). DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-6-89-96

100 ЛЕТ КАФЕДРЕ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, МЕДИЦИНСКОЙ И ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ Н.А. ПРЕОБРАЖЕНСКОГО

В 2018 году исполнилось 100 лет с момента образования кафедры ХТБАСМиОХ им. Н.А. Преображенского Института тонких химических технологий. Этой знаменательной дате 21 декабря было посвящено торжественное собрание в Актовом зале РТУ МИРЭА, на которое были приглашены выпускники кафедры разных лет, крупные ученые, врачи, представители бизнеса, аспиранты и студенты, обучающиеся на кафедре ХТБАСМиОХ им. Н.А. Преображенского, сотрудники родственных кафедр университета.



В своем приветственном поздравлении ректор университета С.А. Кудж отметил большой вклад кафедры в подготовку высококвалифицированных специалистов для химической и фармацевтической промышленности, научных сотрудников для институтов Академии наук и других научных учреждений страны.

Доклад профессора Миронова А.Ф. назывался «100 славных лет кафедре ХТТОС–ХТБАС–ХТБАСМиОХ» и был посвящен историческому пути развития кафедры и тем выдающимся ученым, которые сформировали образовательный и научный потенциал кафедры.

Образование кафедры, первоначально имевшей название «Синтетические лекарственные средства», тесно связано с реорганизацией в 1918 г. Московских Высших Женских Курсов во 2-ой МГУ. В создание кафедры и ее дальнейшее становление огромный вклад внес ее первый заведующий профессор А.М. Беркенгейм. Под его руководством была развернута подготовка специалистов-химиков с глубокими знаниями в области химии лекарственных соединений и, вместе с тем, обладающих серьезной технологической подготовкой для работы на производстве. В своей деятельности профессорско-преподавательский коллектив кафедры неуклонно проводил линию на единство учебного, научного и производственного процессов в высшем образовании. Заложенные в этот период основополагающие принципы подготовки специалистов в области синтетических и природных лекарственных соединений, обладающих серьезной теоретической подготовкой и навыками производственной деятельности, явились серьезной базой для дальнейшего развития кафедры.

Важным этапом в жизни кафедры, получившей в это время название «Химия и технология тонких органических соединений», явилось избрание в 1939 г. ее заведующим проф. Н.А. Преображенского. На кафедре получили дальнейшее развитие исследования в области алкалоидов (пилокарпин, эметин, кокаин, тубокурарин и др.), витаминов, душистых веществ и других природных соединений. Кафедра тесно взаимодействовала с ведущим в стране в области витаминов институтом ВНИВИ, где Н.А. Преображенский возглавлял отдел по разработке промышленного производства витаминов. В конце 1950-х – начале 1960-х годов проф. Н.А. Преображенский делает резкий поворот в стремительно развивающуюся биоорганическую химию и разворачивает исследования в области основных молекулярных компонентов клетки – природных липидов, белков, хромопротеидов, углеводов, высших полиненасыщенных кислот и их производных. Новая тематика поднималась с помощью аспирантов, молодых сотрудников и студентов, многие из которых затем защитили кандидатские и докторские диссертации, стали крупными учеными, руководителями научных учреждений. Среди этой «первой волны» следует назвать член-корр. АН СССР Р.П. Евстигнееву, академиков А.Д. Мирзабекова, А.А. Краевского, А.И. Мирошникову, В.И. Швеца, член-корр. РАН В.И. Цетлина.



Выполненные исследования позволили в ряде случаев не только выявить роль изучаемых соединений в структурной организации клетки и важнейших физиологических процессах, но и использовать их в синтезе новых эффективных лекарственных средств для борьбы с раком и рядом других серьезных заболеваний.

Выдающийся вклад проф. Н.А. Преображенского в учебно-образовательный процесс и достижения в науке отмечены присуждением ему в 1967 г. звания Героя Социалистического Труда.

В 1968 г. зав. кафедрой ХТТОС МИТХТ становится проф. Р.П. Евстигнеева, под руководством которой получили дальнейшее развитие идеи, заложенные проф. Н.А. Преображенским. При кафедре была организована проблемная научная лаборатория, и общее количество преподавателей и научных сотрудников превысило 60

человек. Под руководством Р.П. Евстигнеевой были выполнены систематические исследования в области природных липидов, осуществлен синтез гемпептидных комплексов фрагментов цитохрома *c*, большой группы природных порфиринов, разработаны промышленные методы получения витаминов К и Е и ряд других лекарственных средств. В ходе выполнения этих работ ряд сотрудников кафедры защитили докторские диссертации (Г.А. Серебренникова, В.И. Швец, Е.Н. Звонкова, А.Ф. Миронов, Г.И. Мягкова).

В 1985 г. Р.П. Евстигнеевой вместе с группой сотрудников кафедры за цикл работ «Структура и функции липидов» была присуждена Государственная премия СССР.

С 1991 по 2016 гг. кафедру Химии и технологии биологически активных соединений (ХТБАС) возглавлял декан факультета Органического синтеза и биотехнологии МИТХТ им. М.В. Ломоносова проф. А.Ф. Миронов. Кафедра стала обучать студентов по двум магистерским программам: «Химия и технология биологически активных веществ» и «Технология биофармацевтических препаратов», что потребовало значительно увеличить количество читаемых лекционных курсов и лабораторных занятий. Усилия профессорско-преподавательского



состава кафедры в этот период были направлены на дальнейшее укрепление разносторонних связей с институтами РАН, государственными научными центрами, зарубежными университетами. В рамках госпрограммы «Интеграция» получили поддержку 4 проекта, предложенные кафедрой. На основе двух- и многосторонних договоров и совместных научных грантов кафедра начала проводить научные исследования с учеными Лондонского, Берлинского, Лейпцигского, Утрехтского и Барселонского университетов, Института молекулярной биофизики (Франция). Результатом этих исследований явилось значительное количество публикаций в ведущих международных журналах. Наиболее заметным научным достижением кафедры в 2000-х годах является создание препарата Фотогем – первого отечественного фотосенсибилизатора (ФС), позволившего начать внедрение в нашей стране нового эффективного метода лечения в онкологии, получившего название «Фотодинамическая терапия рака». Выполнены обширные исследования в области природных хлорофиллов, в результате которых синтезирована группа эффективных ФС для диагностики и лечения крупных и глубокозалегающих злокачественных новообразований. Разработаны системы доставки нуклеиновых кислот для лечения наследственных и приобретенных заболеваний, проводятся предклинические исследования катионных липосом для лечения рака толстой кишки.

О высоком уровне научных исследований кафедры свидетельствует получение трех грантов Президента РФ по поддержке ведущих научных школ РФ, грантов РНФ, РФФИ, международных грантов ИНТАС, НАТО, МНТИ и других фондов с университетами Франции, Голландии, Германии (8 грантов). Результаты научной и учебно-педагогической работы кафедры отмечены двумя премиями Правительства РФ в 2003 и 2007 гг.

В 2016 г. кафедру возглавил проф. М.А. Грин, при котором получило дальнейшее развитие обучение в магистратуре в рамках новой программы «Медицинская химия». Произошло укрупнение кафедры за счет объединения с кафедрой органической химии. В научном плане крупным достижением является разработка ФС третьего поколения на основе природного бактериохлорофилла, который успешно прошел предклинические испытания. В настоящее время на кафедре ведут учебную работу 7 профессоров, 17 доцентов и 5 ассистентов и обучается 18 аспирантов. На кафедре работает 8 докторов химических наук, причем две докторские диссертации защищены за последние 2 года.

Научный доклад заведующего кафедрой, профессора Грина М.А. касался участия кафедры в разработке диагностических агентов и лекарственных средств для лечения социально значимых заболеваний. Реализуя новую магистерскую программу «Медицинская химия», инициатором и руководителем которой является проф. Грин М.А., кафедра начала подготовку специалистов в области синтеза и конструирования физиологически активных веществ и лекарственных препаратов на основе компьютерного моделирования взаимодействия лекарства с ми-



шению, изучения количественных соотношений между структурой химического соединения и его активностью, что потребовало привлечения на кафедру для участия в образовательном процессе специалистов в области биологии и медицины.

Научный доклад директора Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, профессора кафедры ХТБАСМиОХ Маслова М.А. «Таргетная доставка терапевтических нуклеиновых кислот: от простого к сложному» был посвящен вопросам генной и противоопухолевой терапии в рамках персонализированной медицины будущего.

Поскольку кафедра сильна своими молодыми кадрами, которые, используя 100-летний опыт предшественников, развивают инновационные направления в учебной и научной деятельности, был представлен интересный доклад ассистента Островерхова П.В. «Участие молодежи в жизни кафедры ХТБАСМиОХ».

В завершение торжественного заседания кафедру поздравили крупные ученые, работающие в учебных учреждениях, институтах РАН и Минздрава РФ, которые на протяжении многих лет плодотворно сотрудничают с кафедрой ХТБАСМиОХ, участвуя в реализации научных грантов, подготовке квалификационных работ бакалавров и магистров, в работе государственных аттестационных комиссий и диссертационных советов.

Достигнутые результаты, накопленный опыт и высокая квалификация профессорско-преподавательского состава и сотрудников позволяет кафедре ХТБАСМиОХ имени Н.А. Преображенского с оптимизмом вступать в свое второе столетие!

Журнал распространяется на территории Российской Федерации и стран СНГ
по Объединенному каталогу «Пресса России», индекс **36924**.
Подписка на журнал принимается в любом почтовом отделении.

Свидетельство о регистрации СМИ *ПИ № ФС 77-74580* от 14.12.2018 г.

Подписано в печать *28 декабря 2018 г.*
Уч.-изд. листов 12,5

Формат 60×90/8
Тираж 100 экз.

Печать цифровая
Заказ № 19

МИРЭА - Российский технологический университет
119454, Москва, пр. Вернадского, 78.

Цена 998.90 руб.