

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXIII

№ 10

Москва
2019

УДК 66.01-52
ББК 24. 35
У78

Рецензент:
Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева

Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXIII,
У78 № 10 (220). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2019. – 68 с.

В сборник вошли статьи по актуальным вопросам в области теоретической и экспериментальной химии.

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XV Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УССТ-2019», XXXIII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2019», ряде международных и российских конференций, симпозиумов и конкурсов, а также на интернет-сайтах.

Сборник представляет интерес для научно-технических работников, преподавателей, аспирантов и студентов химико-технологических вузов.

УДК 66.01-52
ББК 24. 35

Содержание

ВСЕРОССИЙСКАЯ ШКОЛА ПО НАНОМАТЕРИАЛАМ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

Абдурахмонов О.Э., Юртов Е.В., Савченко А.Г., Еремеева Ж.В. ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ТВЕРДЫХ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ Nd₂Fe₁₄B	5
Буй Х.Х., Хоанг В.А., Хархуш А. А., Хоанг Т.Х., Юртов Е.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА НА ОГНЕ- И ТЕРМОСТОЙКОСТЬ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НЕНАСЫЩЕННОЙ ПОЛИЭФИРНОЙ СМОЛЫ	8
Дронова Е.К., Мурашова Н.М. ПОЛУЧЕНИЕ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ ЛЕЦИТИН-СМЕСЬ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ-ВОДА	10
Иванова Я.О., Королёва М.Ю. СТАБИЛИЗАЦИЯ НАНОЭМУЛЬСИЙ ЛЬНЯНОГО МАСЛА	12
Загоскин П.С., Широких С.А., Королёва М.Ю., Юртов Е.В. ИЗУЧЕНИЕ СКОРОСТИ СОРБЦИИ НЕФТЕПРОДУКТОВ С РАЗЛИЧНОЙ ВЯЗКОСТЬЮ ВЫСОКОПОРИСТЫМИ СОПОЛИМЕРАМИ СТИРОЛА И ДИВИНИЛБЕНЗОЛА	14
Каракатенко Е.Ю., Королёва М.Ю., Юртов Е.В. СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ГИДРОКСИАПАТИТА В ПРИСУТСТВИИ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ	17
Кулиева Л.Э., Широких С.А., Загоскин П.С., Королёва М.Ю., Юртов Е.В. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДЫ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ОБРАТНЫХ ЭМУЛЬСИЙ ..	20
Купцова М.Ю., Мурашова Н.М. ПРИМЕНЕНИЕ САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ НАНОСТРУКТУР ПОВЕРХНОСТНО- АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ПРОЦЕССАХ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ: АНАЛИЗ ДИНАМИКИ НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ	23
Курицын Д.О., Мурадова А.Г., Юртов Е.В., Зайцев В.Б., Головань Л.А. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe	26
Мезина Е.Д., Трофимова Е.С., Мурашова Н.М. КИНЕТИКА ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ОБРАТНОЙ ЭМУЛЬСИИ И МИКРОЭМУЛЬСИИ В СИСТЕМЕ ЛЕЦИТИН - ОЛЕИНОВАЯ КИСЛОТА - СМЕСЬ МАСЕЛ - ВОДА	29

Мищенко Е.В., Гилёва А.М., Сапач А.Ю., Курбанова Л.А., Марквичева Е.А., Королёва М.Ю. ЛИПИДНЫЕ НАНО- И МИКРОЧАСТИЦЫ ДЛЯ ДОСТАВКИ ПРОТИВОРАКОВЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ	32
Молодцова А.В., Сотскова Л.П., Нечаева П.И., Мурадова А.Г., Юртов Е.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЧАСТИЦ ZnO НА СВОЙСТВА ТЕПЛОЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ	35
Новикова А.А., Мурашова Н.М. КИНЕТИКА ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ ЛЕЦИТИН - РАСТИТЕЛЬНЫЕ МАСЛА - ВОДА	38
Полякова А.С., Тюлягин П.Е., Мурашова Н.М. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКОГО ПОЛИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЯ С ПОМОЩЬЮ ОБРАТНОЙ МИКРОЭМУЛЬСИИ, СОДЕРЖАЩЕЙ ФОСФОРНУЮ КИСЛОТУ	41
Романова Ю.Н., Мусина Н.С., Марютина Т.А., Юртов Е.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИМПУЛЬСНОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА РАЗРУШЕНИЕ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ	44
Рябов Д.Д., Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф. СТРУКТУРА, ПЛОТНОСТЬ И ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФАТОВ ЛАНТАНОИДОВ	47
Скорикова А.В., Кузнецова С.А., Кудряшов В.А., Шарапаев А.И., Юртов Е.В. ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА В ИНЕРТНОЙ МАТРИЦЕ, ОБРАЗОВАННОЙ МОНОДИСПЕРСНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ	50
Степанова У.А., Аль-Майяхи Х., Мурадова А.Г., Юртов Е.В., Зайцев В.Б. ПОЛУЧЕНИЕ ЭПОКСИПОЛИМЕРНОГО НАНОКОМПОЗИТА, СОДЕРЖАЩЕГО КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ CdSe	53
Сычев Н.Е., Зайцева М.П., Мурадова А.Г., Юртов Е.В., Зайцев В.Б. ПОЛУЧЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ Fe₃O₄	56
Хархуш А.А., Хоанг Т.Х., Сейткасымова А.А., Юртов Е.В. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ ОКСИДА МАГНИЯ НА ОГНЕ-И ТЕРМОСТОЙКОСТЬ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ	59
Широких С.А., Загоскин П.С., Вайнерман Е.С., Королёва М.Ю. БИОРАЗЛАГАЕМЫЙ ПОРИСТЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ СОРБЦИИ НЕФТЕПРОДУКТОВ С ПОВЕРХНОСТИ ВОДЫ	62
Шулаев С.В., Мурашова Н.М. НАНОКОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ ЛЕЦИТИНА И СУБМИКРОННЫХ ЧАСТИЦ ОКСИДА МЕДИ (II)	64

УДК 544.032.53

Абдурахмонов О.Э., Юртов Е.В., Савченко А.Г., Еремеева Ж.В.

ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ТВЕРДЫХ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ Nd₂Fe₁₄B**Абдурахмонов Одилжон Эшмухаммад** угли, аспирант кафедры наноматериалов и нанотехнологии, e-mail: odilzhon.abdurakhmonov@mail.ru**Юртов Евгений Васильевич**, д.х.н., профессор, чл.-корр. РАН, заведующий кафедрой наноматериалов и нанотехнологии

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Еремеева Жанна Владимировна, д.т.н., доцент кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий; **Савченко Александр Григорьевич**, к.ф.-м.н заведующий кафедрой физического материаловедения, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

Сплав Nd₂Fe₁₄B был синтезирован химическим зол-гель методом с последующим процессом восстановления и диффузии. В качестве исходных реагентов использовали неодим (III) азотнокислый 6-водный, железо (III) азотнокислый 9-водный и борная кислота, лимонную кислоту и этиленгликоль использовали в качестве хелатообразующего лиганда ионов металлов. Для процесса восстановления и диффузии использовали водород в качестве восстановителя. Составы изучали методом рентгенофлуоресцентного анализа. Различия общей морфологии и магнитных свойств измеряли с помощью СЭМ, ПЭМ. Магнитные свойства восстановленных образцов виды порошка и гранул измерено магнитометрии с вибрирующим образцом при 298 К. Коэрцитивная сила и намагниченность порошка 404,5 Э и 74,8 А²/кг, для гранулы 392,7 Э и 58,72 А²/кг.

Ключевые слова: наноконструированные магниты Nd₂Fe₁₄B, зол-гель метод, коэрцитивная сила, намагниченность.

CHEMICAL SYNTHESIS OF SOLID MAGNETIC NANOPARTICLES Nd₂Fe₁₄B

Abdurahmonov O.E., Eremeeva Zh.V.*, Savchenko A.G.*, Yurtov E.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

* National University of Science and Technology "MISIS", Moscow, Russia

The Nd₂Fe₁₄B alloy synthesized by a chemical sol-gel method followed by a reduction and diffusion process. Neodymium (III) nitrate, iron acid (III) nitrate and boric acid was used as starting reagents, citric acid and ethylene glycol were used as chelating ligand of metal ions. Hydrogen used as a reducing agent for the reduction and diffusion process. The compositions studied by the method of x-ray fluorescence analysis. Differences in general morphology and magnetic properties were measured using SEM, TEM. The magnetic properties of the reconstructed samples of the types of powder and granules are measured by magnetometer with a vibrating sample at 298 K. The coercive force and magnetization of the powder are 404.5 Oe and 74.8 A² / kg, for the granule 392.7 Oe and 58.72 A² / kg.

Keywords: magnets Nd₂Fe₁₄B, sol-gel method, coercive force, magnetization.

В последние годы высокопроизводительные постоянные магниты привлекают большое внимание в области исследования магнитных материалов. Среди них магниты неодим-железо-бор (Nd-Fe-B) демонстрируют самое высокое магнитное произведение максимальной энергии в категории постоянных магнитов [1]. Магнитные материалы используются в самых разных областях, таких как автомобильное производство и кораблестроение, в двигателях, электронных и электрических устройствах, смартфонах, а также на компьютерных дисках и т. д.

Большинство исследований по синтезу постоянных магнитов сфокусировано на методах порошковой металлургии, методах быстрого охлаждения [2] и процессе прядения из горячего расплава [3,4]. Эти методы являются энергоемкими и требуют использования элементов высокой чистоты в качестве исходных материалов. Для приготовления связанных магнитов на основе Nd₂Fe₁₄B, спеченных магнитов или магнитных эластомеров для технических применений необходимы магнитные порошки. Как правило,

магнитные хлопья, полученные из прядения из расплава или слитков, измельчают, измельчают или подвергают гидрированию, диспропорциональной десорбции и рекомбинационной обработке для получения порошков микрометрового размера [5,6].

Магниты Nd-Fe-B, синтезированные по методу механического измельчения, демонстрируют относительно высокие магнитные свойства, но контроль размера зерна затруднен в нанометровом диапазоне. По этой же причине различные виды процессов – механически активируемое диспропорционирование и десорбция-рекомбинация в сочетании с процессом пластической деформации широко используются в промышленности для очистки зерна размером [6,7]. Химические методы синтеза Nd-Fe-B мало изучены. Химическими методами трудно синтезировать высокоэффективный материал Nd₂Fe₁₄B с высокими магнитными свойствами.

Экспериментальная часть

Материалы и оборудование. Использованные реагенты: наногидрат нитрата железа (III) Fe(NO₃)₃*9H₂O классификация х.ч., гексагидрат

нитрата неодима (III) $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ классификация х.ч., H_3BO_3 классификация ч.д.а., лимонная кислота и аммиак классификация ч.д.а. Исследование морфологии поверхности образцов проводили сканирующим электронным микроскопом JEOL 1610LV SSD X-Max Inca Energy Hitachi (СЭМ) и просвечивающим электронным микроскопом (ТЕМ, JEOL JEM-2010). Измерение магнитных свойств проводилось при комнатной температуре с использованием магнитометра с вибрирующим образцом (Lake Shore 7400).

Синтез. Синтез магнитных наночастиц материалов $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ золь-гель методом, с использованием солей металлов $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 , были взяты в молярных отношениях $\text{Nd}:\text{Fe}:\text{B} = 2:14:1$. 0,002 моль гексагидрата неодима, 0,014 моль наногидрата и 0,001 моль борной кислоты растворяли в 50 мл дистиллированной водой и перемешивали в течение 1 часа. В молярных соотношениях к солям металлов 2:2:1 растворяли лимонную кислоту в 50 мл дистиллированной воды и добавляли этиленгликоль. Затем раствор лимонной кислоты и этиленгликоля медленно добавляли по каплям к вышеуказанному раствору. Для получения стабильного золя раствор доводили до значения рН, равного 7, путем добавления аммиака при перемешивании в течение 2 часов. Воду удаляли нагреванием раствора при 90°C при постоянном магнитном перемешивании до получения вязкого геля. Вязкий гель отжигали при 800°C в течение 2 ч. После отжига восстановленные образцы тщательно промывали дистиллированной водой. Смешанные твердые оксиды были размолоты. Взвешивали половину количества порошка для приготовления компактного образца с $35 \text{ кгс}\cdot\text{см}^{-2}$ в течение 40 с. Желаемый $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ затем синтезировали с помощью процесса восстановления и диффузии. Для восстановления оксидов железа порошки твердых оксидов восстанавливали с помощью $\text{Ar} + 5\% \text{H}_2$ при 500°C в течение 2 часов вакуумной печи.

Результаты и обсуждение

СЭМ изображение на рис. 1 показывает микрофотографию поверхности образца порошкового типа. Элементы распределены

однородно, как это видно из изображений с оксидами $\text{Nd} - \text{Fe} - \text{B}$.

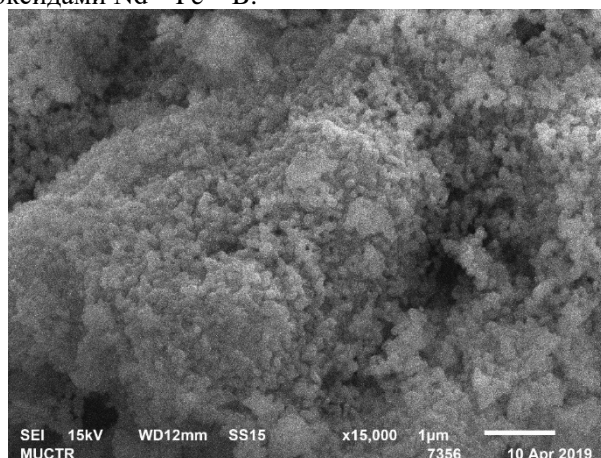


Рис.1. СЭМ-изображение порошков после отжига геля при 800°C в течение 2 часа.

Отображения спектров рентгенофлуоресцентного анализа показаны на рис. 2. Из-за ограничений сканирующего электронного микроскопа или малого количества аморфного бора в спектрах на рисунке не обнаружен бор. Атомное соотношение между элементами Nd и Fe аналогично исходному соотношению реагентов предшественников Nd и Fe.

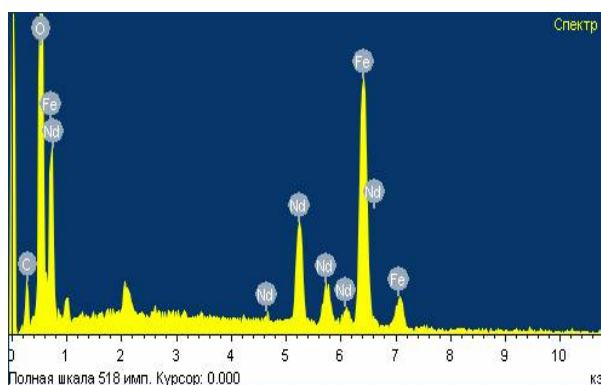
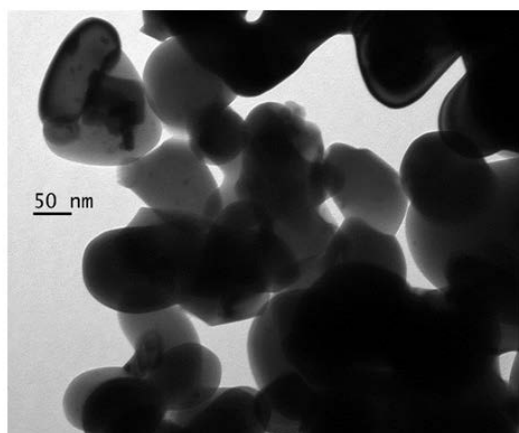
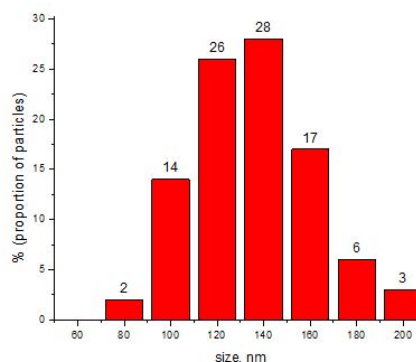


Рис. 2. Спектры рентгенофлуоресцентного анализа.

Результаты ПЭМ порошков после отжига при 800°C показаны на рис. 3. Изображение ПЭМ показывает, что размер частиц находится в диапазоне от 80 до 200 нм.



а)



б)

Рис. 3 а) ПЭМ-изображение порошков после отжига геля, б) гистограмма распределения по размерам .

Магнитные характеристики Nd – Fe – В виде порошка и гранул после восстановительного – диффузионного процесса представлены рисунки 4.

Коэрцитивная сила и намагниченность порошка составили 404,5 Э и 74,8 А²/кг, для гранулы 392,7 Э и 58,72 А²/кг.

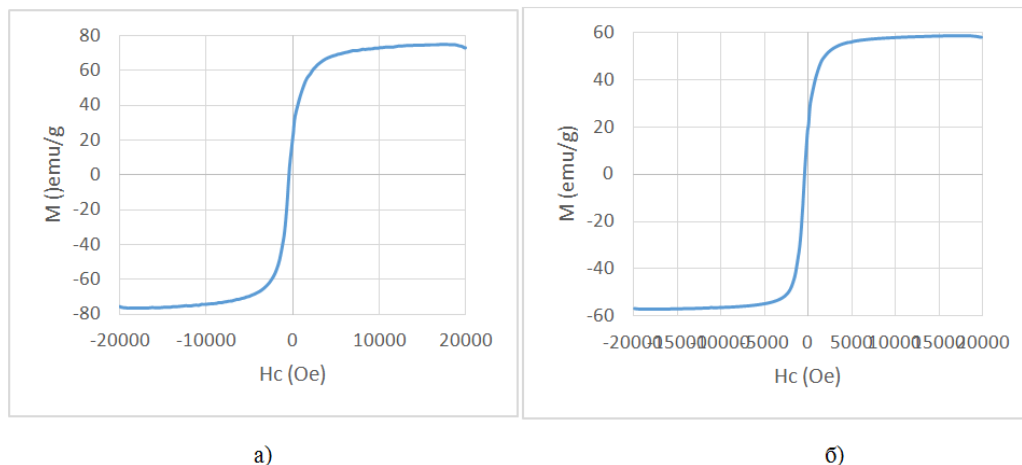


Рис. 4. Петли магнитного гистерезиса продукта восстановления сплава Nd – Fe – В в полном диапазоне магнитного поля при 298 К; продукт восстановления образца типа гранул (а); продукт восстановления образца случайного типа порошка после стирки (б). На вставке показан увеличенный вид петель магнитного гистерезиса при слабом магнитном поле.

Выводы: химические методы получения наночастиц Nd₂Fe₁₄B довольно успешны для получения частиц одродной размерности, но надо доработать характеристики восстановительно-диффузионных процессов для улучшения магнитных характеристик.

Список литературы

1. Coey J.M.D. Permanent magnetism // Solid State Communications. 1997 Vol. 102, №. 2-3, P. 101-105.
2. Strnat K.J., Strnat R.M.V. Rare earth-cobalt permanent magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1991. Vol. 100, Iss. 1–3, P. 38-56.
3. Croat J.J., Herbst J.F., Lee R. W., Pinkerton F.E. Pr-Fe and Nd-Fe-based materials: A new class of high-performance permanent magnets // J. Appl. Phys. 1984. Vol. 55. P. 2078-2082.
4. Koon N. C., Das B. N. Crystallization of FeB alloys with rare earths to produce hard magnetic materials // J. Appl. Phys. 1984. Vol. 55, P. 2063–2066.
5. Swaminathan V., Deheri P. K., Bhame S. D., Ramanujan R. V. Novel microwave assisted chemical synthesis of Nd₂Fe₁₄B hard magnetic nanoparticles // J. Nanoscale, 2013. Vol. 5, P 2718-2725.
6. Zhong Y., Chaudhary V., Tan X., Parmar H., Ramanujan R. V. Mechanochemical synthesis of high coercivity Nd₂(Fe,Co)₁₄B magnetic particles // J. Nanoscale. 2017. Vol. 9, P. 18651-18660.
7. Zeng H., Liu Z., Li W., Zhang J., Zhao L., Zhong X., Yu H. Significantly enhancing the coercivity of NdFeB magnets by ternary Pr-Al-Cu alloys diffusion and understanding the elements diffusion behavior // Journal of Magnetism and Magnetic Materials 471 (2019) 97–104

УДК 678.06: 691.175.5/8

Буй Х.Х., Хоанг В.А., Хархуш А. А., Хоанг Т.Х., Юртов Е.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА НА ОГНЕ- И ТЕРМОСТОЙКОСТЬ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НЕНАСЫЩЕННОЙ ПОЛИЭФИРНОЙ СМОЛЫ

Буй Хань Хоа, студент 4 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии;
Хоанг Вьет Ань, студент 4 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии;
Хархуш Анмар Аднан, аспирант кафедры наноматериалов и нанотехнологии;
Хоанг Тхань Хай, аспирант кафедры наноматериалов и нанотехнологии;
Юртов Евгений Васильевич, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой наноматериалов и нанотехнологии
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

В настоящей работе были получены огне- и термостойкие композиционные наноматериалы на основе полиэфирных смол. Установлено, что использование наночастиц ZnO в качестве антипиренов способствует снижению скорости горения и увеличению образования коксового остатка наноматериала на основе полиэфирной смолы.

Ключевые слова: композиционные наноматериалы, антипирены, наночастицы оксида цинка, наночастицы, горючесть, термостойкость.

STUDY THE EFFECT OF ZINC OXIDE NANOPARTICLES WITH MELAMINE POLYPHOSPHATE ON FIRE- AND HEAT-RESISTANT NANOMATERIALS BASED ON UNSATURATED POLYESTER RESIN

Bui K.H., Hoang V.A., Harhoosh A.A., Hoang T.H., Yurtov E.V.
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia
Fire-and heat resistant composite nanomaterials based on polyester resins were obtained. It has been established that the use of ZnO nanoparticles as flame retardants reduces the burning rate and increases the formation of the coke residue of the nanomaterial based on polyester resin.

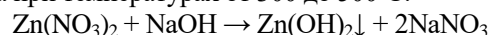
Keywords: composite nanomaterials, flame retardants, zinc oxide nanoparticles, heat resistance.

Композиционные материалы на основе НПЭС представляют большой интерес в области создания надежных материалов для авиационной, автомобильной, строительной и железнодорожной отраслей. Тем не менее, такие материалы характеризуются низкой устойчивостью к открытому пламени и высоким температурам. При горении полиэфирные смолы подвергаются деструкции с образованием токсичных газообразных углеводородных соединений [1]. Существует несколько основных подходов к проблеме снижения горючести и повышения термической стабильности полимерных композиционных материалов, в том числе наиболее эффективным и экономически выгодным является введение в композиты антипиренов различной природы. Интенсивное развитие в этой области получили исследования, направленные на разработку новых типов замедлителей горения – антипиренов [2]. В настоящее время многие исследования направлены на создание новых добавок, способствующие увеличению огнестойкости композитов. При этом для повышения огнестойкости материала необходимо использовать наполнители в больших количествах, что ухудшает физические свойства материала. Поэтому обычные наполнители макро- и микрометрового размера заменяют на наноразмерные частицы [3-4].

Сегодня наночастицы ZnO являются одной из самых популярных наночастиц оксида металла, обычно используемых в антипиренах [5]. Их действие преимущественно основано на эффекте каталитической сшивки частей полимера, образующихся в ходе термической деструкции, и

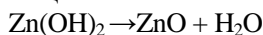
создании защитного барьера за счет большего количества коксообразующих агентов. Также еще другим перспективным направлением решения данной проблемы является использование полифосфата меламина. Полифосфат меламина действует на процесс горения в конденсированной и газовой фазе. В конденсированной фазе за счет изменения реакций пиролиза полимера и уменьшения количества газообразных горючих веществ (благодаря дегидратации и формированию коксового слоя). В газовой фазе формируются активные радикалы ($\text{PO}_2\bullet$, $\text{PO}\bullet$ и $\text{HPO}\bullet$), и взаимодействуя с радикалами $\text{H}\bullet$ и $\text{OH}\bullet$, что приводит к обрыву цепи радикального механизма деструкции [6].

В работе ZnO наночастицы в сочетании с полифосфатом меламина используются в качестве наполнителей для повышения огне-термостойких свойств нанокompозитных материалов [7]. Наночастицы ZnO получали методом осаждения из раствора с последующим отжигом образовавшегося осадка при температурах от 300 до 500°C.



Для этого к 200 мл 2 М раствора NaOH при постоянном перемешивании с помощью верхнеприводной мешалки (скорость мешалки 1100 об/мин) приливали по каплям 200 М раствор $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ в объеме 200 мл. После выпадения осадка белого цвета смесь центрифугировали при скорости 3500 об/мин в течение 5 мин и несколько раз промывали дистиллированной водой и спиртом до достижения нейтрального значения pH среды. Осадок сушили в сушильном шкафу при 60°C в течение 24 часа. Осадок

выдерживали в печи в течение 2 ч при 500 °С в соответствии с реакцией:



В результате были образованы наночастицы ZnO. С помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) было установлено, что наночастицы ZnO обладают стержнеобразной формой с длиной 490 ±20nm и диаметром 170±20nm.

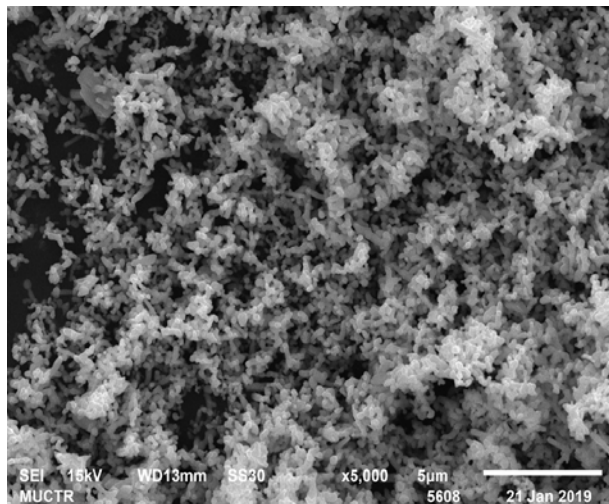


Рис 1 СЭМ-изображения наночастиц ZnO

При получении нанокомпозитов на основе ПЭС смешали наночастицы оксида цинка с полифосфатом меламин в различных концентрациях к полимеру. Смесь добавляли в ПЭС, затем подвергали воздействию ультразвука в течение 15 минут. Далее образцы получали с использованием инициатора и ускорителя отверждения, перемешивая при 400 об/мин и температуре 55°С в течение 5 часов.

В работе исследовали влияние наночастиц оксида цинка в различных концентрациях на огне- и термостойкие характеристики композиционных наноматериалов на основе полиэфирной смолы. Оценивали теплостойкость, степень карбонизации, скорость горения и другие характеристики. На рисунке 1 приведены результаты исследования скорости горения композиционных наноматериалов на основе полиэфирной смолы. Установлено, что наибольшее влияние на уменьшение скорости горения и увеличение количества карбонизированного остатка оказывают наночастицы ZnO в концентрациях 1, 2, 3 масс.%, соответственно

На рисунке 2 приведены результаты исследования величины коксового числа (КЧ) композиционных материалов на основе НПЭС, содержащие ZnO и ПФМ. Показана эффективность использования ПФМ и ZnO для повышения КЧ и соответственно повышению огне- и термостойкости композитов. Установлено, что наилучший результат показала композиция НПЭС, содержащая 6 масс.% ПФМ и 1 масс.% ZnO с КЧ равным 63,12 %. Совместное использование ПФМ и ZnO проявляет синергетный эффект, т.е. способствует образованию большего количества кокса при термодеструкции, по сравнению с использованием только ПФМ или ZnO.

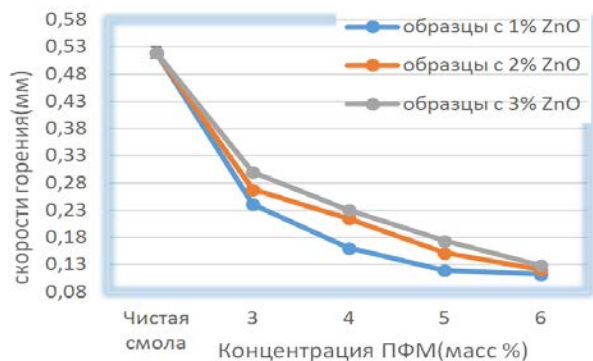


Рис. 2. Зависимость скорости горения от концентрации ПФМ и наночастиц оксида цинка

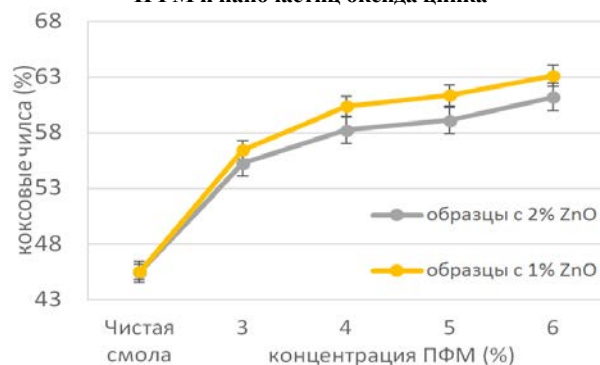


Рис. 3. Зависимость величины КЧ от концентрации ПФМ и наночастиц оксида цинка

По полученным в работе результатам, можно сделать вывод о том, что наибольшее увеличение огне- и термостойкости достигается при содержании в ПЭС ПФМ 6 масс. % и наночастиц оксида цинка 1 масс. %.

Список литературы

1. Laachachi, A., Leroyb, E., Cocheza, M., et al., Use of Oxide Nanoparticles and Organoclays To Improve Thermal Stability and Fire Retardancy of Poly(Methyl Methacrylate), Polym. Degrad. Stab., 2005. – V.48. – P.344–352
2. Sertsova A.A., Marakulin S.I., Yurtov E.V. Metal compound nanoparticles: Flame retardants for polymer composites // Russian Journal of General Chemistry, 2017. – V.87, N.6. – P.1395-1402.
3. Серцова А.А., Королева М.Ю., Юртов Е.В., Праведникова О.Б., Дутикова О.С., Гальбрайх Л.С. Огнестойкие полимерные нанокомпозиты на основе оксидов и гидроксидов металлов // Химическая технология, 2009. – Т. 10, № 12. – С.706-712.
4. Pravednikova O.B., Dutikova O.S., Karelina I.M., Gal'braikh L.S., Koroleva M.Y., Sertsova A.A., Yurtov E.V. Effect of nano-sized metal compounds on the flameproof properties of plasticized polyvinyl chloride // Fibre Chemistry, 2009. – V.41, № 2. – P.80-84.
5. Yadav M. S., Singh N., Kumar A. Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles and activated charcoal based nanocomposite for supercapacitor electrode application // Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018. – V.29. – P. 6853–6869
6. López C., Rodríguez-Páez J. E. Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles: effect of solvent and antifungal capacity of NPs obtained in ethylene glycol // Applied Physics A, 2017. – Vol. 123. – P. 1-16
7. Jeon IY, Baek JB. Nanocomposites derived from polymers and inorganic nanoparticles // Materials, 2010. – V.3: - P.3654–3674.

УДК 544.773

Дронова Е.К., Мурашова Н.М.

ПОЛУЧЕНИЕ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ ЛЕЦИТИН-СМЕСЬ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ-ВОДА**Дронова Екатерина Константиновна**, студент 2 курса факультета магистратуры кафедры наноматериалов и нанотехнологии;**Мурашова Наталья Михайловна**, к.х.н., доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологииРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Жидкие кристаллы на основе лецитина являются нетоксичными и биосовместимыми, они могут использоваться в качестве носителей для трансдермальной доставки лекарственных веществ. В настоящей работе исследованы свойства жидких кристаллов в системе лецитин - масло авокадо - эфирное масло чайного дерева - вода. В результате работы была определена термическая стабильность жидких кристаллов и разработана технологическая схема.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, лецитин, наноструктуры.

PREPARATION OF LIQUID CRYSTALS IN THE SYSTEM OF LECITHIN-MIXTURE OF VEGETABLE OILS-WATER PRODUCTS.

Dronova E.K., Murashova N.M.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Lecithin-based liquid crystals are non-toxic and biocompatible; they can be used as carriers for transdermal drug delivery. In this paper, we investigated the properties of liquid crystals in the system of lecithin - avocado oil - tea tree essential oil - water. As a result of the work, the thermal stability of the liquid crystals was determined and the technological scheme was developed.

Keywords: liquid crystals, lecithin, nanostructures

Ранее на кафедре НМНТ была разработана жидкокристаллическая композиция для трансдермальной доставки биологически активных веществ, содержащая лецитин, воду, жирное растительное масло и эфирное растительное масло [1]. Суть разработанной ранее методики получения указанной жидкокристаллической композиции - параллельное приготовление отдельно «водной» и отдельно «масляной» фазы и их последующее смешивание. Это позволяет вводить в состав композиции биологически активные вещества, неустойчивые к нагреванию [2]. Состав образца: фосфолипидный концентрат - 70 мас.%, масло авокадо - 10 мас.%, масло чайного дерева 5 мас.%, дистиллированная вода - 15 мас.%.

Созданная ранее методика получения - достаточно трудоемкий процесс, она рассчитана на получение образца в количестве 5,0 г. Поэтому она не годится для получения жидких кристаллов в нужных количествах для проведения физико-химических и биологических исследований. В связи с этим актуальным представляется масштабирование методики получения жидких кристаллов.

Для выбора оптимального температурного режима для получения жидких кристаллов был использован метод дифференциальной сканирующей калориметрии в сочетании с термогравиметрией.

Был исследован образец жидких кристаллов указанного ранее состава в сравнении со смесью масел авокадо и чайного дерева и жидких кристаллов в бинарной смеси лецитин - вода. Такой подход позволяет точнее описать процессы, происходящие

при нагревании сложной смеси веществ в системе лецитин - масло авокадо - эфирное масло чайного дерева - вода. Интервал температур был выбран от комнатной до 130 °С.

Для смеси масел было взято соотношение 1:2, то есть одна часть масла чайного дерева и две части масла авокадо. Кривая синхронного термического анализа для масел представлена на Рисунке 1. По мере повышения температуры потеря массы связана с испарением органических компонентов. Температура вспышки (возгорания при соприкосновении с огнем) эфирных масел составляет 53-92 °С. Поэтому на ДСК-кривой пик находится на отметке в 66,4 °С, и именно при этой температуре на ТГ-кривой начинается интенсивная потеря массы образца

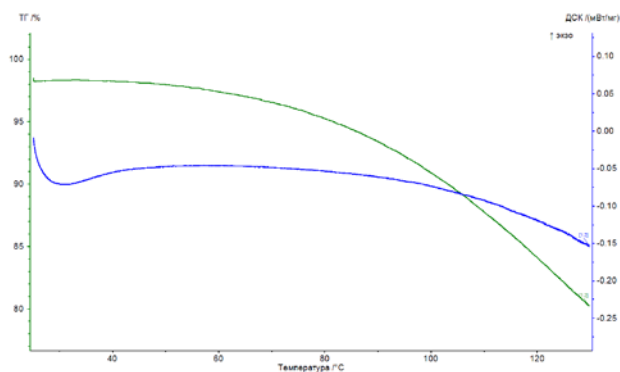


Рис. 1. ДСК-кривая и ТГ-кривая для смеси масел авокадо и чайного дерева

Для жидких кристаллов в системе лецитин - вода использовали образец, содержащий 70 мас.% соевого

лецитина и 30 мас.% воды. Кривая синхронного термического анализа для бинарной системы представлена на Рисунке 2. По мере повышения температуры потеря массы связана с испарением воды, так как остаточная масса составляет 70 %. На ДСК-кривой присутствует два пика. Первый при 88,5 °С, это объясняется тем, что испаряется свободная влага. А второй пик при 104,1 °С связан с испарением уже непосредственно коллоидно-связанной влаги.

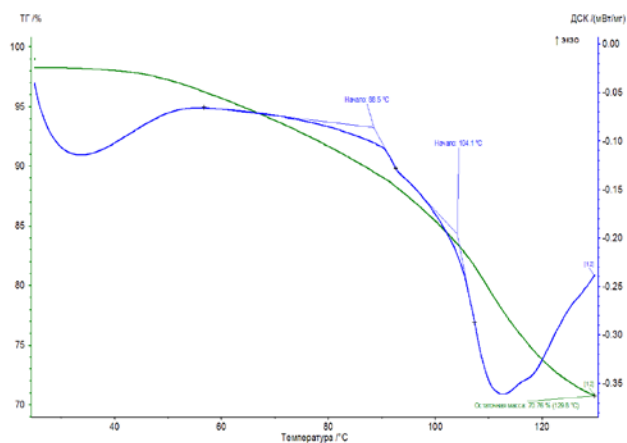


Рис. 2. ДСК-кривая и ТГ-кривая жидких кристаллов в системе лецитин – вода

Кривая синхронного термического анализа для жидких кристаллов в системе лецитин – масло авокадо - эфирное масло чайного дерева – вода представлена на Рисунке 3. По мере повышения температуры потеря массы связана с испарением воды и органических компонентов. Интенсивная потеря массы начинается после 66 °С. На ДСК-кривой обнаружены 4 пика, первый при 73,6 °С, второй при 92,1 °С, третий при 95,4 °С, четвертый при 101,2 °С. Делая выводы из предыдущих результатов анализа, можно предположить, что первый пик (73,6°C) на ДСК-кривой связан непосредственно с маслами, второй пик и третий пик (при 92,1 °С, 95,4) связан с испарением свободной воды, а последний (101,2 °С) – со связанной. Остаточная масса равна 70%, что указывает на то, что лецитин не испарился.

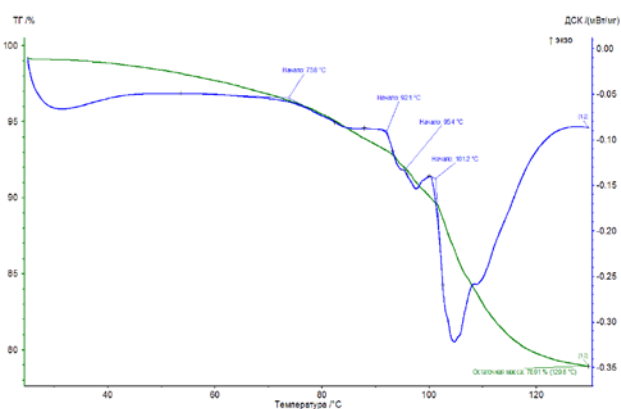


Рис. 3. ДСК-кривая и ТГ-кривая жидких кристаллов в системе лецитин – масло авокадо - эфирное масло чайного дерева – вода

Так как для растворения большого объема лецитина в смеси масел требуется достаточно большое количество времени, то полученные данные позволяют выбрать оптимальный температурный режим для приготовления образца массой 100 грамм. Температура нагрева не должна превышать 66 градусов. С помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии можно сделать вывод, что состав термостабилен при комнатной температуре, отсутствует интенсивное испарение каких-либо компонентов до 66 градусов. Это значит, что жидкие кристаллы в системе лецитин – масло авокадо - эфирное масло чайного дерева – вода устойчивы к температуре человеческого тела, даже если она повышена, его можно транспортировать без специальных охлаждающих установок в жаркую погоду.

Таким образом, с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии было установлено, что жидкие кристаллы в системе лецитин – масло авокадо - эфирное масло чайного дерева – вода термостабильны до температуры 66 °С.

На основе данных дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии был разработан процесс получения жидких кристаллов указанного выше состава в расчете на разовое производство 100 г образца.

Растворение лецитина в масле авокадо проводилось при нагреве до 60 °С, скорости мешалки 500 об/мин в течение 6-8 часов. Для перемешивания была выбрана верхнеприводная лопастная мешалка. После охлаждения до комнатной температуры в полученный раствор вводили эфирное масло чайного дерева и перемешивали при скорости мешалки 500 об/мин около 1 часа без нагрева. Параллельно в другом сосуде проводили смешивание лецитина и воды при комнатной температуре. Финальная стадия процесса - смешивание «водной» и «масляной» фазы, проводилось при нагреве до 35 °С, скорости мешалки 500 об/мин в течение 2-4 часа. Время получения образца составляло 8-10 часов в зависимости от крупности гранул лецитина. Потери при производстве 100 г продукта составили 3 г.

Список литературы

1. Мурашова Н.М., Костюченко М.Ю., Бизюкова А.Н., Юртов Е.В. Жидкокристаллическая композиция для трансдермальной доставки биологически активных веществ. Патент RU № 2623210 (Россия) от 19.04.2016.
2. Мурашова Н.М., Василевская Е.Р., Пчелкина В.А., Новикова А.А., Юртов Е.В. Разработка ранозаживляющего средства на основе лиотропных жидких кристаллов лецитина / Сборник тезисов X ежегодной конференции Нанотехнологического общества России. - Москва. - 2019 – с. 97-98.

УДК 544.421.42:536.755

Иванова Я.О., Королёва М.Ю.

СТАБИЛИЗАЦИЯ НАНОЭМУЛЬСИЙ ЛЬНЯНОГО МАСЛА

Иванова Яна Олеговна, аспирант кафедры наноматериалов и нанотехнологий,
Королёва Марина Юрьевна, д.х.н, профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии
 Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
 125047, Москва, Миусская пл., 9

В данной работе получены прямые наноэмульсии, содержащие смеси неионогенных ПАВ в качестве стабилизаторов, а в качестве дисперсной фазы использовалось масло семян льна. Наноэмульсии были получены методом температурной инверсии фаз. В ходе проделанной работы была изучена зависимость среднего размера капель от концентрации ПАВ и устойчивость наноэмульсий к процессам агрегации и обратной седиментации. Исследовано влияние концентрации редкосшитого акрилового полимера на устойчивость наноэмульсий. Показано, что с возрастанием концентрации гелеобразователя возрастает стабильность наноэмульсий.

Ключевые слова: наноэмульсии, льняное масло, устойчивость к агрегации, устойчивость к обратной седиментации

STABILIZATION OF NANOEMULSIONS, CONTAINING LINSEED OIL

Ivanova I.O., Koroleva M.Yu.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

In this work, oil-in-water nanoemulsions, containing mixtures of non-ionic surfactants as stabilizers, were obtained, and linseed oil was used as the dispersed phase. Nanoemulsions were obtained by the method of temperature phase inversion. As a result, the dependence of the average droplet size on the surfactant concentration and the stability of nanoemulsions to the aggregation and creaming were studied. The effect of the concentration of crosslinked acrylic polymer on the stability of nanoemulsions was studied. It was shown that, the stability of nanoemulsions increased with increasing gel concentration.

Keywords: nanoemulsions, linseed oil, aggregate stability, creaming stability

В настоящее время одним из перспективных направлений развития фармацевтической и медицинской промышленности является адресная доставка лекарств. Использование адресной доставки лекарственных веществ. Адресная доставка позволяет направить биологически активное соединение непосредственно к пораженному органу, ткани, или внутрь клетки, при этом улучшается фармакокинетика. Существуют различные системы доставки лекарственных средств, но особый интерес представляют системы, основанные на наноразмерных частицах.

Особый интерес для использования в системах адресной доставки лекарств представляют наноэмульсии [1, 2]. Данные системы способны инкапсулировать гидрофобные лекарственные соединения в каплях дисперсной фазы.

Наноэмульсии термодинамически неустойчивы, в них протекают процессы флокуляции, коалесценции, обратной седиментации и оствальдова созревания [3]. Поэтому для практического использования необходима стабилизация наноэмульсий, в том числе за счет замедления скорости протекания вышеуказанных процессов [4, 5].

Целью данной работы являлось получение прямых наноэмульсий методом температурной инверсии фаз. Были получены прямые наноэмульсии, содержащие в качестве дисперсной

фазы льняное масло. Было проведено исследование влияния концентрации смеси ПАВ - Tween 60 и Span 60 на размер капель дисперсной фазы и устойчивость наноэмульсий. Массовое соотношение Tween 60 и Span 60 составляло 70:30. Определение размеров капель дисперсной проводилось методом динамического светорассеяния на приборе Zetasizer Nano.



Рис. 1. Распределение капель по размерам в наноэмульсии, содержащей льняное масло. Концентрация Tween 60 и Span 60 - 2 об.%.

На рис. 1 приведено распределения капель по размерам в наноэмульсии с концентрацией ПАВ 2 об.%. В данных наноэмульсиях было недостаточно ПАВ для стабилизации всех образующихся при инверсии фаз нанокapель. Капли коалесцировали,

УДК 544.35+539.21

Загоскин П.С., Широких С.А., Королёва М.Ю., Юртов Е.В.

ИЗУЧЕНИЕ СКОРОСТИ СОРБЦИИ НЕФТЕПРОДУКТОВ С РАЗЛИЧНОЙ ВЯЗКОСТЬЮ ВЫСОКОПОРИСТЫМИ СОПОЛИМЕРАМИ СТИРОЛА И ДИВИНИЛБЕНЗОЛА

Загоскин Павел Станиславович, студент 2 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии, e-mail: sulphurs@yandex.ru

Широких Сергей Александрович, магистрант 2 года кафедры наноматериалов и нанотехнологии

Королёва Марина Юрьевна, д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии

Юртов Евгений Васильевич, д.х.н., чл.-корр. РАН, профессор, заведующий кафедрой наноматериалов и нанотехнологии

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047 Москва, Миусская пл., д. 9

Было исследовано влияние вязкости нефтепродуктов на скорость их сорбции высокопористыми сополимерами стирола и дивинилбензола со средним диаметром пор 3,5 мкм. Установлено, что при повышении вязкости сорбируемой жидкости от 0,6 до 671,0 МПа·с, скорость сорбции в начальный момент времени уменьшается от $1,9 \pm 0,1$ до $0,09 \pm 0,02$ кг/(м²·с). Скорость сорбции воды составляет 0,01 кг/(м²·с). Несмотря на снижение скорости сорбции с увеличением вязкости сорбируемой жидкости, скорость сорбции нефтепродуктов значительно превышает скорость сорбции воды. Поэтому такие сорбенты перспективны для очистки водных поверхностей при разливах нефтепродуктов.

Ключевые слова: пористый полимер, высокопористый сополимер стирола и дивинилбензола, скорость сорбции, высококонцентрированная обратная эмульсия

THE STUDY DEPENDENCE OF THE RATE OF SORPTION OF HIGHLY POROUS POLY(STYRENE-CO-DIVINYLBENZENE) THE OIL PRODUCTS WITH DIFFERENT VISCOSITY

Zagoskin P.S., Shirokikh S.A., Koroleva M.Yu., Yurtov E.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The effect of the viscosity of petroleum products on their sorption rate by highly porous copolymers of styrene and divinylbenzene with an average pore diameter of 3.5 μm was studied. It was established that with an increase in the viscosity of the sorbed liquid from 0.6 to 671.0 MPa s, the sorption rate at the initial moment of time decreases from 1.9 ± 0.1 to 0.09 ± 0.02 kg / (m²·s). The rate of water sorption is 0.01 kg / (m²·s). Despite the decrease in the sorption rate with an increase in the viscosity of the sorbed liquid, the sorption rate of oil products significantly exceeds the sorption rate of water. Therefore, such sorbents are promising for cleaning water surfaces during oil spills.

Keywords: porous polymer, highly porous poly(styrene-co-divinylbenzene), sorption rate, highly concentrated W/O emulsion

Среди множества способов удаления тонких нефтяных плёнок, остающихся после первичной ликвидации последствий аварийных разливов нефтепродуктов, наибольший интерес представляет использование сорбентов. Так для очистки водной поверхности могут быть использованы высокопористые полимерные материалы. Данные материалы обладают рядом физико-химических свойств, которые дают возможность удалять тонкие плёнки нефти и нефтепродуктов с поверхности водных сред [1, 2].

Среди множества способов получения высокопористых полимерных материалов, можно выделить метод, основанный на полимеризации дисперсионной среды высококонцентрированных обратных эмульсий [3]. Использование данного метода позволяет модифицировать свойства пористых полимерных материалов, путем изменения

условий получения и состава исходных эмульсий [4, 5].

Для эффективного устранения загрязнения нефтепродуктами с водной поверхности необходимо, чтобы скорость сорбции органических веществ была выше скорости сорбции воды. При авариях разлитые нефтепродукты могут образовывать различные смеси. В зависимости от соотношения смешивающихся компонентов вязкость такой смеси может изменяться. В выполненной работе была исследована скорость сорбции высокопористым сополимером стирола и дивинилбензола нефтепродуктов с различной вязкостью.

Высокопористые полимерные материалы получали путем радикальной полимеризации дисперсионной среды высококонцентрированных обратных эмульсий. Дисперсионная среда эмульсии

состояла из смеси сомономеров стирола и дивинилбензола в объемном отношении 9:1. Доля дисперсной фазы составила 95 об.% от общего объема эмульсии. В состав дисперсионной фазы входил раствор пероксидисульфата аммония, который использовался в качестве инициатора радикальной полимеризации. Количество пероксидисульфата аммония составило 3 мас.% от массы сомономеров стирола и дивинилбензола. Для стабилизации получаемых эмульсий было использовано поверхностно-активное вещество сорбитанмоноолеат (Span 80) в количестве 0,5 об.% от общего объема эмульсии.

Для получения исходной эмульсии в сосуд с дисперсионной средой с помощью перистальтического насоса добавляли водный раствор пероксидисульфата аммония со скоростью 3 мл/мин при непрерывном перемешивании верхнеприводной мешалкой со скоростью 1200 об/мин. После окончания добавления дисперсной фазы, сосуд с эмульсией помещали в печь, где при температуре 65°C проводилась радикальная полимеризация. После завершения процесса полимеризации полимерный материал подвергался термической сушке при той же температуре.

Для демонстрации структуры высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола использовались микрофотографии, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6510LV, JOEL. На рисунке 1 представлена микрофотография полученного высокопористого полимерного материала.

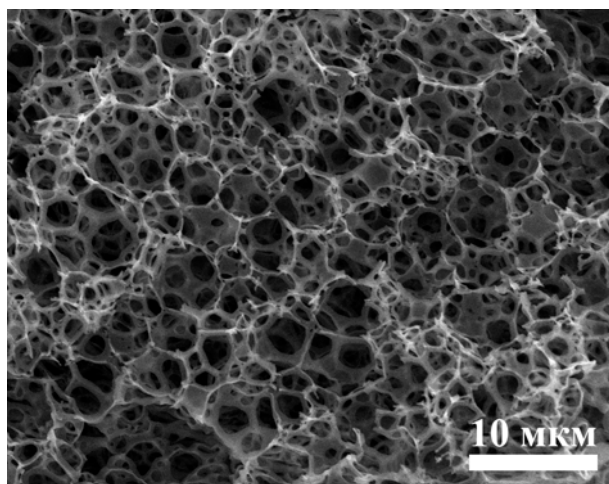


Рис. 1. Структура высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола

Полученный полимерный материал, имеет два вида пор. Более крупные - поры-пустоты образуются при удалении дисперсионной фазы эмульсии, в процессе сушки высокопористого полимерного материала. Более мелкие - поры-отверстия, образовывались в местах частичной коалесценции капель эмульсии.

По подобным микрофотографиям определяли размер пор полученного сорбента. Средний диаметр пор образцов высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола составил 3,5 мкм.

Влияние вязкости сорбируемой жидкости на скорость сорбции высокопористым полимерным материалом исследовали путем поглощения смеси керосина (К) и трансмиссионного масла (ТМ) в различных объемных соотношениях.

В таблице 1 представлены значения динамической вязкости сорбируемых жидкостей.

Таблица 1. Вязкость смеси керосина и трансмиссионного масла в различных объемных соотношениях

Соотношение К:ТМ	Вязкость, МПа·с
1:0	0,6
1:1	1,1
1:3	2,3
1:9	5,7
0:1	671,0

На рисунке 2 представлена зависимость количества поглощенной жидкости от времени сорбции высокопористым сополимером стирола и дивинилбензола. На данных кривых сорбции смесей органических жидкостей присутствуют два участка. Первый с более высокой скоростью выпитывания и второй с более низкой, во время которого изменение количества поглощения сорбируемой смеси значительно меньше. Скорость сорбции рассчитывали по начальным участкам кинетических кривых поглощения жидкостей с различной вязкостью высокопористым полимерным материалом.

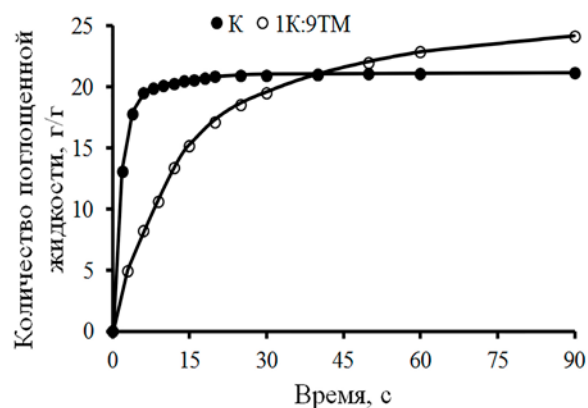


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции

На рисунке 3 представлена зависимость скорости сорбции полимерным материалом от вязкости смеси керосина и трансмиссионного масла. Пунктирная линия на графике соответствует скорости сорбции бидистиллированной воды.

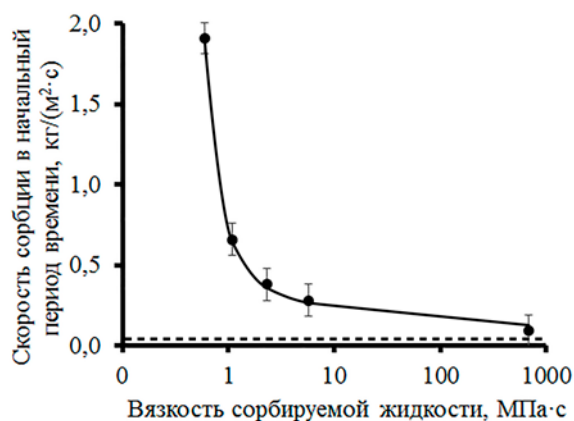


Рис. 3 Зависимость скорости сорбции в начальный период времени от вязкости сорбируемой жидкости

Из данной зависимости видно, что скорость сорбции в начальный момент времени высокопористым сополимером стирола и дивинилбензола уменьшалась от $1,9 \pm 0,1$ до $0,09 \pm 0,02$ кг/(м²·с) с увеличением вязкости сорбируемой жидкости от 0,6 до 671 МПа·с. Таким образом, скорость сорбции уменьшается с увеличением вязкости сорбируемой жидкости. Как можно видеть из приведенной выше кривой, несмотря на уменьшение скорости сорбции высокопористым полимерным материалом смесей органических жидкостей, данное значение не опустилось ниже значения скорости сорбции воды, из чего можно сделать вывод, что данный материал является эффективным сорбентом нефтепродуктов с поверхности воды.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ

в рамках базовой части государственного задания контракт № № 10.4650.2017/6.7. При выполнении части данной работы было использовано оборудование ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Список литературы

1. Koroleva M.Yu., Shirokikh S.A., Khasanova L.Kh., Babusenko E.S., Yurtov E.V. Highly porous polymeric sponges for oil sorption // *Mendeleev Communications*. - 2019. - Vol. 29. - P. 176-177
2. Щербаков В. А., Хасанова Л. Х., Салатова Ю. А., Королёва М. Ю. Изучение сорбционных свойств высокопористого поли(стирол-дивинилбензола), полученного на основе обратной высококонцентрированной эмульсии // *Успехи в химии и химической технологии*. — 2016. — Т. 30, № 12. — С. 40-42
3. Чекрыгина М. Ю., Королёва М. Ю. Получение пористого полистирола на основе высококонцентрированных обратных эмульсий // *Успехи в химии и химической технологии*. — 2013. — Т. 27, № 6 (146). — С. 128-131.
4. Щербаков В. А., Салатова Ю. А., Хасанова Л. Х., Королёва М. Ю. Влияние сорбитанмоноолеата на структуру высокопористого полистирола, полученного на основе обратных высококонцентрированных эмульсий // *Успехи в химии и химической технологии*. — 2016. — Т. 30, № 12 (181). — С. 25-27.
5. Королева М. Ю., Щербаков В.А., Хасанова Л.Х., Ракитин А.И., Широких С.А., Юртов Е.В. Устойчивость обратных высококонцентрированных эмульсий и структура высокопористого полистирола, полученного на их основе // *Коллоидный журнал*. — 2018. — Т. 80. — №. 3. — С. 290-299.

УДК 549.753.1

Каракатенко Е.Ю., Королёва М.Ю., Юртов Е.В.

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ГИДРОКСИАПАТИТА В ПРИСУТСТВИИ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ

Каракатенко Елена Юрьевна, аспирант, ведущий инженер кафедры наноматериалов и нанотехнологии, e-mail: eurfad@gmail.com;

Королёва Марина Юрьевна, д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Юртов Евгений Васильевич, чл.-корр. РАН, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой наноматериалов и нанотехнологии;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Синтез наночастиц гидроксиапатита с заранее заданным размером и формой, которые определяют его практическое применение, является актуальной задачей. В настоящей работе были получены наночастицы гидроксиапатита методом контролируемого осаждения в присутствии анионного поверхностно-активного вещества (ПАВ) – додецилсульфата натрия. Показано, что порядок смешения прекурсоров с ПАВ оказывает влияние на размер и морфологию синтезируемых наночастиц. Показана возможность получения частиц стержнеобразной, игольчатой, звездчатой и нитеобразной формы. Изучены зависимости размера наночастиц от концентрации ПАВ.

Ключевые слова: гидроксиапатит, додецилсульфат натрия, наночастицы, метод контролируемого осаждения.

SYNTHESIS HYDROXYAPATITE NANOPARTICLES IN THE PRESENCE OF SODIUM DODECYL SULFATE

Karakatenko E.Y., Koroleva M.Y., Yurtov E.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Synthesis of hydroxyapatite nanoparticles with a predetermined size and shape, which determine its practical application, is an important task. In this work, nanoparticles of hydroxyapatite were prepared by controlled precipitation in the presence of anionic surfactant - sodium dodecyl sulfate. The order of mixing precursors with a surfactant has a great influence on the size and morphology of the synthesized nanoparticles. The possibility of the synthesis of rod-like, needle-like, star-shaped and thread-like particles is shown. The dependences of the nanoparticle size on the surfactant concentration, have been studied.

Keywords: hydroxyapatite, sodium dodecyl sulfate, nanoparticles, controlled precipitation method.

Ряд научных исследований посвящен разработке и модификации методов получения биосовместимых наноматериалов. Среди них гидроксиапатит (ГАП) является широко востребованным в медицинской сфере, главным образом в ортопедии и стоматологии. Кроме того, ГАП применяется в хроматографии, в качестве адсорбента тяжелых металлов и радиоактивных веществ, в гетерогенном катализе конверсии метана. Для каждой области применения необходима разная форма, размер частиц, степень их гидрофильности, удельная поверхность и пористость материала. Для того чтобы использовать ГАП в качестве биоактивного компонента, наночастицы должны быть идентичны по морфологии и химическому составу природному ГАП. Ранее нами было показано, что применение ПАВ позволяет контролировать размер и морфологию наночастиц ГАП [1, 2].

В настоящей работе было проведено две серии экспериментов, которые отличались порядком смешивания реагентов с раствором ПАВ. В первой серии (ГАП-1) в реакционный сосуд, содержащий 20 мл водного раствора додецилсульфата натрия (ДСН) различной концентрации (0,05 - 0,25 М) добавляли 20 мл 0,06 М водного раствора Na_2HPO_4 . Затем при постоянном перемешивании со скоростью 350 об/мин с использованием магнитной мешалки, в

реакционную смесь при помощи перистальтического насоса со скоростью 1 мл в минуту добавляли 20 мл 0,1 М водного раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Во второй серии экспериментов (ГАП-2) раствор ПАВ смешивался с раствором, содержащим ионы Ca^{2+} . Мольное соотношение Ca/P в каждой серии экспериментов составляло 1,67. pH реакционной смеси поддерживали постоянным на уровне $9,0 \pm 0,5$ путем добавления 1 М раствора NaOH. Полученная суспензия подвергалась старению в течение суток при комнатной температуре. Затем суспензию центрифугировали и многократно промывали бидистиллированной водой. Осадок сушили при 120°C или 400°C в течение 120 мин в муфельной печи.

В серии ГАП-1, когда раствор ДСН смешивался с раствором, содержащим фосфат-анионы, не происходило изменения окраски раствора, что позволяет судить об отсутствии побочной реакции между прекурсором и ПАВ. После окончания старения при концентрациях ПАВ от 0,10 до 0,20 М суспензия наночастиц была седиментационно устойчива в течение, как минимум, 2 недель. СЭМ-микротографии образцов, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа, представлены ниже (рисунок 1).

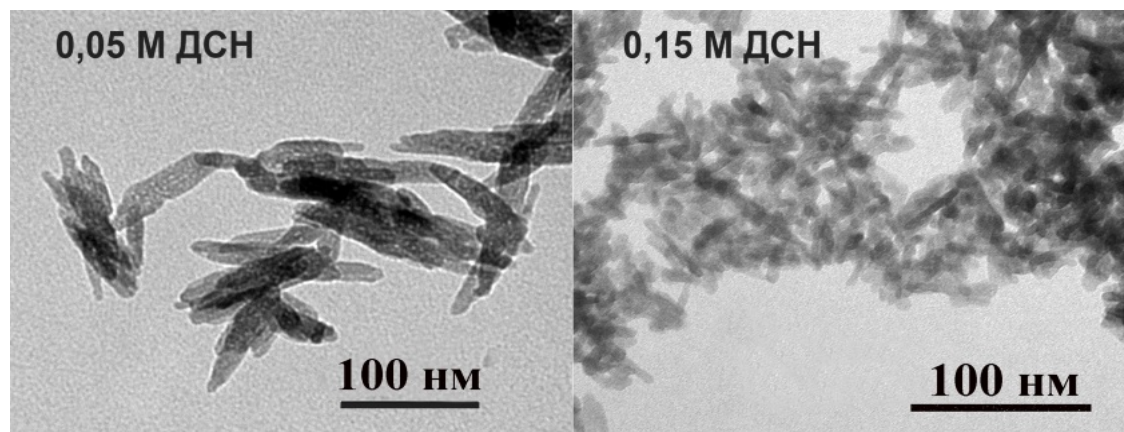


Рис. 1. Микрофотографии наночастиц ГАП, полученных при концентрации додецилсульфата натрия 0,05 М и 0,15 М. Серия экспериментов ГАП-1.

В серии ГАП-1 при всех концентрация ПАВ в исследованном диапазоне происходило образование частиц стержнеобразной формы. С увеличением концентрации ДСН от 0,05 до 0,25 М средняя длина наночастиц снижалась от 180 нм до 30 нм, что может быть связано с адсорбцией анионного ПАВ на гранях кристаллов ГАП и их стабилизации за счет электростатического отталкивания. Изучение состава образцов, полученных в этой серии экспериментов методом ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа показало, что полученный продукт является стехиометрическим гидроксипатитом (PDF 09-432), а также отсутствие посторонних примесей в образцах.

Во второй серии экспериментов (ГАП-2) при добавлении к раствору ДСН раствора, содержащего ионы кальция, происходило окрашивание раствора в белый цвет, предположительно, из-за образования додецилсульфата кальция. После добавления раствора Na_2HPO_4 происходило видимое образование частиц (белая окраска становилась интенсивнее). При концентрации ПАВ равной 0,05 М суспензии наночастиц были седиментационно устойчивы в течение как минимум двух суток, при повышении концентрации ПАВ частицы оседали в течение часа.

СЭМ-микрофотографии наночастиц ГАП, полученных в серии экспериментов ГАП-2, показаны на рисунке 2. При концентрации додецилсульфата натрия равной 0,05 М происходило образование наностержней средней длиной 200 нм. Повышение концентрации ДСН до 0,10 М повлекло за собой увеличение длины наностержней до 300-400 нм, наночастицы агрегировали. Увеличение длины наночастиц может быть связано с адсорбцией анионов додецилсульфата благодаря связи с ионами кальция на поверхности ГАП при их высвобождении в процессе образования ГАП. Интересный результат был обнаружен при концентрации ДСН равной 0,15 М: происходила агрегация наночастиц в структуры,

напоминающие звезды. Каждая «звезда» состояла из наностержней ГАП длиной от 300 до 400 нм. Диаметр звезд варьировался от 600 до 800 нм. При концентрации ПАВ равной 0,20 М в системе образовывались наностержни длиной 150-200 и вытянутые нанонити диаметром от 40 до 80 нм и длиной до 1 мкм. Повышение концентрации ПАВ до 0,25 М привело к преимущественному образованию нанонитей ГАП диаметром 30-50 нм и длиной до 2 мкм. Предположительно, мицеллы ПАВ при высокой концентрации имели вытянутую форму и выступали в роли темплата для образования нитевидных кристаллов ГАП.

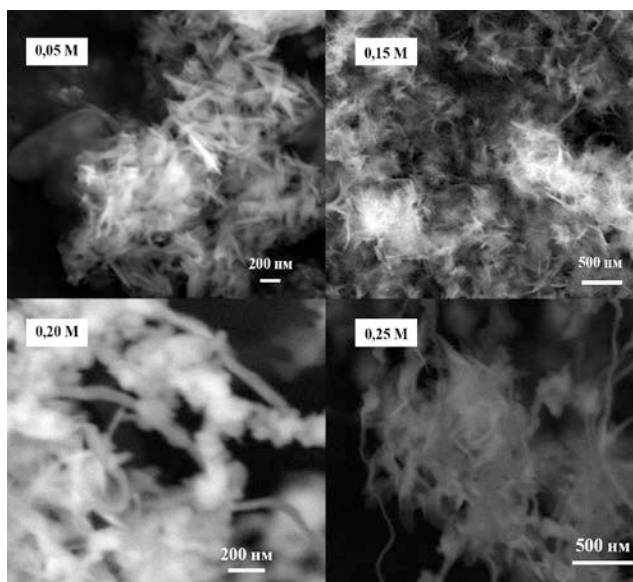


Рис. 2. Микрофотография наночастиц ГАП, полученных при различной концентрации додецилсульфата натрия. Серия экспериментов ГАП-2.

Размеры и форма кристаллов ГАП, полученных в обеих сериях экспериментов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Размер и форма наночастиц гидроксиапатита в зависимости от концентрации додецилсульфата натрия для двух серий экспериментов

Концентрация ПАВ, моль/л	Форма наночастиц		Средний размер наночастиц, нм	
	ГАП-1	ГАП-2	ГАП-1	ГАП-2
0	Стержнеобразные		400 – 500	
0,05	Наностержни	Наностержни	300±20	120±5
0,10	Наностержни	Наностержни	350±50	70±5
0,15	Звездчатые	Наностержни	350±50	55±5
0,20	Наностержни/ Нитевидные	Наностержни	600-1000	45±5
0,25	Нитевидные	Наностержни	1000-2000	35±5

На рисунке 3, в качестве примера, показаны рентгенограммы образца ГАП-2, полученного в присутствии 0,08 М ДСН, высушенного при 120°C и прокаленного при 400°C.

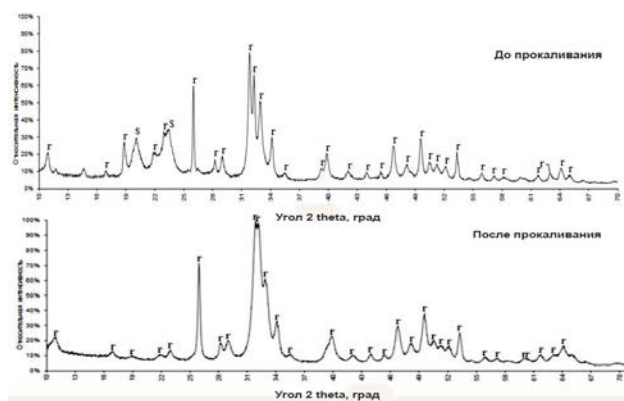


Рис. 3. Рентгенограммы образца ГАП-2, полученного в присутствии 0,08 М ДСН до и после прокаливания при 400°C в течение 3 ч.

Результаты рентгенофазового анализа образцов ГАП-2, высушенных при 120°C показали, что происходило образование 2 фаз: гидроксиапатита и примеси смешанного основного сульфата натрия-кальция $\text{Ca}_2\text{Na}_3(\text{SO}_4)_3(\text{OH})$, что может объясняться хемосорбцией ПАВ на гранях кристалла. После прокаливания в течение 3 ч при температуре 400°C не было обнаружено примеси сульфатной фазы, единственной кристаллической фазой являлся гидроксиапатит.

Результаты проведенных серий экспериментов показали, что ДСН оказывает значительное влияние на размер и морфологию наночастиц гидроксиапатита. При этом важен порядок добавления реагентов в реакцию систему: для получения наночастиц маленького размера (30-40 нм) необходимо смешивать ДСН с раствором, содержащим фосфат-анионы. Для получения вытянутых структур ГАП – «нанонитей», ДСН может быть использован, в случае предварительного смешивания ПАВ с раствором, содержащим ионы Ca^{2+} .

Часть экспериментов была выполнена на оборудовании ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Список литературы

1. Фадеева Е. Ю., Королева М. Ю. Синтез наночастиц фосфатов кальция, стабилизированных цитратом натрия // Успехи в химии и химической технологии. – 2015. – Т. 29. – № 6. – С. 128-129.
2. Королева М.Ю., Фадеева Е.Ю., Шкинев В.М., Катасонова О.Н., Юртов Е.В. Синтез наночастиц гидроксиапатита методом контролируемого осаждения в водной фазе // Журнал неорганической химии. – 2016. – Т. 61. – № 6. – С. 710–716.

УДК 544.35+539.21

Кулиева Л.Э., Широких С.А., Загоскин П.С., Королёва М.Ю., Юртов Е.В.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДЫ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ОБРАТНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Кулиева Лэйла Эльнуровна, магистрант 1 года кафедры наноматериалов и нанотехнологии,
e-mail: laymurlay@yandex.ru,

Широких Сергей Александрович, магистрант 2 года кафедры наноматериалов и нанотехнологии,

Загоскин Павел Станиславович, студент 2 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии,

Королёва Марина Юрьевна, д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии,

Юртов Евгений Васильевич, д.х.н., чл.-корр. РАН, профессор, заведующий кафедрой наноматериалов и нанотехнологии.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047 Москва, Миусская пл., д. 9

В выполненной работе была исследована устойчивость высококонцентрированных обратных эмульсий с дисперсионной средой из стирола и дивинилбензола. Об устойчивости эмульсий к коалесценции судили по скорости отслаивания водной фазы эмульсии при нагревании её в течение 5 часов при температуре 65°C. Показано, что устойчивость к коалесценции обратных высококонцентрированных эмульсий повышается при увеличении концентрации ПАВ до 1 об.% и снижается при увеличении доли дивинилбензола в составе дисперсионной среды.

Ключевые слова: устойчивость эмульсий, высококонцентрированные обратные эмульсии

STUDYING THE EFFECT OF COMPOSITION OF A DISPERSION MEDIUM ON THE STABILITY OF HIGHLY CONCENTRATED REVERSE EMULSIONS

Kuliyeva L.E., Shirokikh S.A., Zagoskin P.S., Koroleva M.Yu., Yurtov E.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

In this work, the stability of highly concentrated inverse emulsions with a dispersion medium of styrene and divinylbenzene was investigated. About the stability of emulsions to coalescence judged by the rate of exfoliation of the aqueous phase of the emulsion by heating it for 5 hours at a temperature of 65 °C. It was found that the coalescence resistance of reverse highly concentrated emulsions increases with increasing surfactant concentration to 1% by volume and decreases with increasing share of divinylbenzene in the composition of the dispersion.

Keywords: emulsion stability, highly concentrated inverse emulsions

В настоящее время для получения высокопористых полимерных материалов активно развивается метод, который основывается на полимеризации дисперсионной среды обратных эмульсий [1, 2]. Для нанотехнологии данный метод является интересным, так как он позволяет создавать композиционные наноматериалы.

В зависимости от состава и свойств, получаемых материалов, они находят применения в различных областях науки и техники, например, для очистки воды. Одними из самых частых загрязнителей являются нефтепродукты [3, 4].

Структура и свойства пористых полимерных материалов, полученных на основе обратных эмульсий, напрямую зависят от свойств самих эмульсий [5], поэтому следует уделить особое внимание процессу получения и изучению их свойств. Если в процессе полимеризации высококонцентрированная эмульсия является устойчивой и стабильной, то структура полученного полимера будет сходна со структурой исходной эмульсии. Размер пор высокопористого

полимерного материала зависит от размера капель дисперсной фазы эмульсии, то есть капли эмульсии представляют собой матрицу, определяющую структуру материала. Прогнозирование пористости полимерных наноматериалов, полученных на основе высококонцентрированных обратных эмульсий, возможно при условии, что сами эмульсии являются устойчивыми, как при проведении полимеризации, так и на предшествующих ей стадиях технологического процесса.

В высококонцентрированных обратных эмульсиях могут активно протекать процессы Оствальдова созревания и коалесценции. Такие процессы, как известно, приводят к увеличению размера капель. Следовательно, необходимо, чтобы эмульсии были устойчивы в течении соответствующего технологического процесса. Так как процесс полимеризации стирола проводят при температуре 60-70 °С, то устойчивость эмульсии в выполненной работе исследовалась при температуре 65 °С.

В данной работе исследована устойчивость высококонцентрированных обратных эмульсий с дисперсионной средой, состоящей из стирола и дивинилбензола в различных объёмных соотношениях (0, 10, 50, 100% дивинилбензола), дисперсной фазой из бидистиллированной воды. Для стабилизации эмульсии использовалось поверхностно-активное вещество сорбитанмоноолеат (Span 80, ГЛБ 4,3). Объёмная доля дисперсной фазы обратных эмульсий составляла 95%. Концентрация сорбитанмоноолеата варьировалась от 0,25 до 1 об.% от объёма эмульсии.

Эмульсии получали методом высокоэнергетического диспергирования. Перемешивание осуществлялось верхнеприводной мешалкой, скорость перемешивания составляла 1200 об/мин. При постоянном перемешивании в систему перистальтическим насосом добавлялась водная фаза.

После получения, около 10 мл эмульсий помещали в конические пробирки с делениями. Образцы эмульсии подвергались нагреву в печи при температуре 65°C.

После получения образцы эмульсии исследовались с помощью оптического микроскопа Axiostar plus, Carl Zeiss (Германия). Пример микрофотографии эмульсии представлен на рисунке 1.

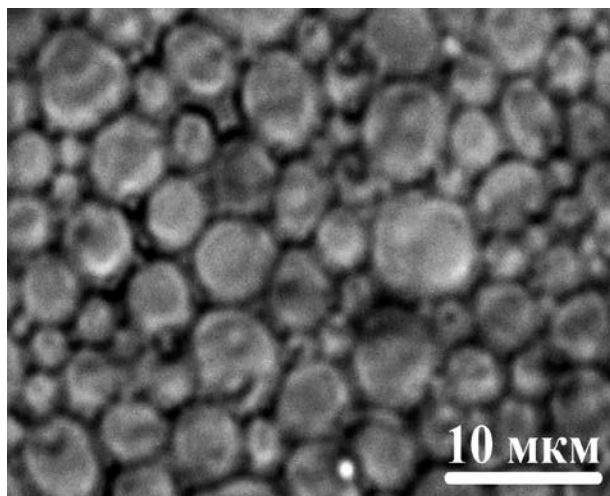


Рис. 1. Фотография высококонцентрированной обратной эмульсии с долей дивинилбензола 10% и концентрацией ПАВ 0,5 об.%

По полученным микрофотографиям определялся средний размер капель высококонцентрированной обратной эмульсии, который составил $2,7 \pm 0,3$ мкм при всех исследованных концентрациях ПАВ.

Об устойчивости эмульсий судили по доле отслоившейся водной фазы при выдерживании эмульсии при температуре 65°C. Необходимо отметить, что в исследованных эмульсиях для всех концентраций и соотношений стирола и дивинилбензола не наблюдалось отслаивание органической фазы эмульсии, так как исследуемые эмульсии были высококонцентрированными. Каждый час определялась доля отслоившейся фазы в

об.% от объёма эмульсии. Строились кинетические кривые отслаивания фаз по времени. Примеры подобных кривых для эмульсий с разной концентрацией ПАВ представлены на рисунке 2.

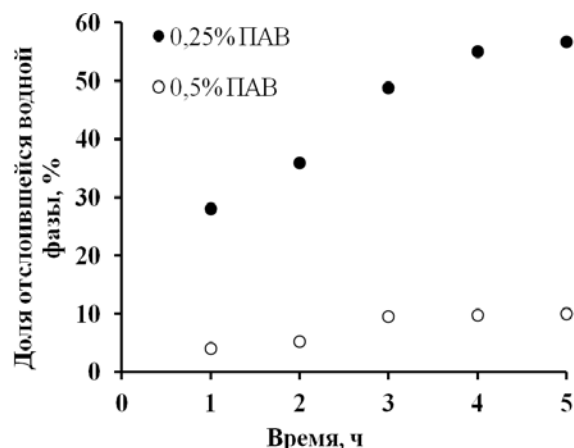


Рис. 2. Кинетические кривые отслаивания водной фазы из высококонцентрированной обратной эмульсии с долей дивинилбензола 10 об.%

Из полученных данных видно, что скорость отслаивания резко отличается для эмульсий с разной концентрацией ПАВ. По кинетическим кривым определялась скорость отслаивания водной фазы. На рисунке 3 приведены зависимости скорости отслаивания водной фазы в начальный момент времени из высококонцентрированной обратной эмульсии от концентрации ПАВ для различной доли дивинилбензола в дисперсионной среде.

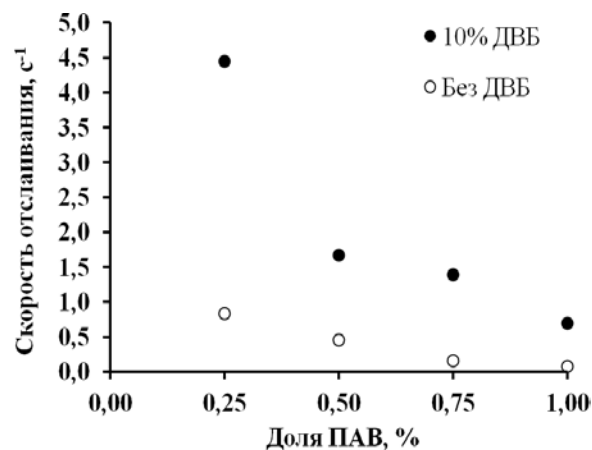


Рис. 3. Зависимость скорости отслаивания водной фазы высококонцентрированной обратной эмульсии от концентрации ПАВ

В таблице 1 представлены результаты расчета скорости отслаивания водной фазы из высококонцентрированной обратной эмульсии с разным соотношением стирола и дивинилбензола в дисперсионной среде для концентрации ПАВ 1 об.%.

Таблица 1. Скорость отслаивания водной фазы из высококонцентрированной обратной эмульсии с концентрацией ПАВ 1 об.% в зависимости от доли дивинилбензола в дисперсионной среде

Доля дивинилбензола, %	Скорость отслаивания водной фазы высококонцентрированной обратной эмульсии, с ⁻¹
0	0,07
10	0,69
50	3,33
100	3,61

Из приведенных данных видно, что устойчивость эмульсий повышается с увеличением концентрации ПАВ с 0,25 до 1 об.%. При низкой концентрации ПАВ эмульсии неустойчивы и, следовательно, будут расслаиваться при полимеризации, что может привести к потере сплошности структуры полимера и возможному разрушению материала, изменению его свойств. При этом эмульсии, не содержащие дивинилбензол, являются более устойчивыми к коалесценции, чем эмульсии, содержащие дивинилбензол. И с увеличением доли дивинилбензола в смеси устойчивость к коалесценции эмульсий снижается.

Список литературы

1. Королева М. Ю., Щербаков В.А., Хасанова Л.Х., Ракитин А.И., Широких С.А., Юртов Е.В. устойчивость обратных высококонцентрированных эмульсий и структура высокопористого полистирола, полученного на их основе // Коллоидный журнал. – 2018. – Т. 80. – №. 3. – С. 290-299
2. Чекрыгина М. Ю., Королёва М. Ю. Получение пористого полистирола на основе высококонцентрированных обратных эмульсий // Успехи в химии и химической технологии. — 2013. — Т. 27, № 6 (146). — С. 128-131.
3. Щербаков В. А., Хасанова Л. Х., Салатова Ю. А., Королёва М. Ю. Изучение сорбционных свойств высокопористого поли(стирол-дивинилбензола), полученного на основе обратной высококонцентрированной эмульсии // Успехи в химии и химической технологии. — 2016. – Т. 30, № 12. – С. 40-42
4. Koroleva M.Yu., Shirokikh S.A., Khasanova L.Kh., Babusenko E.S., Yurtov E.V. Highly porous polymeric sponges for oil sorption // Mendeleev Communications. – 2019. – Vol. 29. – P. 176-17
5. Щербаков В. А., Салатова Ю. А., Хасанова Л. Х., Королёва М. Ю. Влияние сорбитанмоноолеата на структуру высокопористого полистирола, полученного на основе обратных высококонцентрированных эмульсий // Успехи в химии и химической технологии. — 2016. — Т. 30, № 12 (181). — С. 25-27.

УДК 544.77

Купцова М.Ю., Мурашова Н.М.

ПРИМЕНЕНИЕ САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ НАНОСТРУКТУР ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ПРОЦЕССАХ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ: АНАЛИЗ ДИНАМИКИ НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ

Купцова Марина Юрьевна, студент 2 курса магистратуры кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Мурашова Наталья Михайловна, к.х.н., доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии, e-mail: namur_home@mail.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Самоорганизующиеся наноструктуры поверхностно-активных веществ являются перспективными системами для химической технологии. Анализ динамики научных публикаций в областях, связанных с применением мицелл, микроэмульсий и жидких кристаллов в химической технологии показал, что в настоящее время наблюдается преимущественно экспоненциальный рост числа исследовательских работ.

Ключевые слова мицеллы, микроэмульсии, жидкие кристаллы, наноструктуры, химическая технология.

APPLICATION OF SELF-ORGANIZING NANOSTRUCTURES OF SURFACE-ACTIVE SUBSTANCES IN CHEMICAL TECHNOLOGY PROCESSES: ANALYSIS OF DYNAMICS OF SCIENTIFIC PUBLICATIONS

Kuptsova M.Yu., Murashova N.M.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Self-organizing nanostructures of surface-active substances are promising systems for chemistry and chemical technology. An analysis of the dynamics of scientific publications in the areas related to the use of micelles, microemulsions and liquid crystals in chemical technology showed mainly an exponential growth in the number of research papers.

Keywords: micelles, microemulsion, liquid crystals, nanostructures, chemical technology.

Интерес научного сообщества к определённым областям и объектам исследований может оцениваться с помощью анализа динамики публикаций в международных базах данных. Анализ динамики публикаций по определённой тематике за достаточно длительный промежуток времени (не менее 20 лет) позволяет оценить интерес к этому научному направлению по сравнению с другими областями исследований, рассмотреть изменение этого интереса во времени, спрогнозировать развитие научного направления [1,2]. Для оценки динамики публикаций в областях, связанных с применением наноструктурированных жидкостей в химической технологии, а также интереса к определённым объектам исследования в этих областях были использованы возможности

международной базы данных научных публикаций ScienceDirect издательства Elsevier.

В представленной работе был проведён анализ динамики научных публикаций, связанных с применением мицелл, микроэмульсий и жидких кристаллов в таких процессах химической технологии, как полимеризация, экстракция, синтез наночастиц, катализ и электроосаждение. Известно, что в этих областях успешно опробовано применение наноструктур для улучшения характеристик процесса.

Анализировалось количество публикаций, в которых целевые понятия входили в название, аннотацию или ключевые слова. Выбранные сочетания ключевых слов для поиска представлены в таблице 1. Анализ проводился за период с 1980 года по настоящее время.

Таблица 1. Ключевые слова.

«Мицеллы» («micelles»)	«Микроэмульсия» («microemulsion»)	«Жидкие кристаллы» («liquid crystals»)
+ «полимеризация» («polymerization»)	+ «полимеризация» («polymerization»)	+ «полимеризация» («polymerization»)
+ «экстракция» («extraction»)	+ «экстракция» («extraction»)	+ «экстракция» («extraction»)
+ «синтез наночастиц» («synthesis of nanoparticles»)	+ «синтез наночастиц» («synthesis of nanoparticles»)	+ «синтез наночастиц» («synthesis of nanoparticles»)
+ «катализ» («catalysis»)	+ «катализ» («catalysis»)	+ «катализ» («catalysis»)
+ «электроосаждение» («electrodeposition»)	+ «электроосаждение» («electrodeposition»)	+ «электроосаждение» («electrodeposition»)

Далее представлены графики, на которых отображены данные о суммарном количестве публикаций по указанным тематикам за пятилетний период. Суммирование за пятилетний период позволяет более точно выявить тенденцию и сгладить случайные колебания числа публикаций по годам [1].

Как видно из рис. 1А, интерес к применению мицелл в различных процессах химической технологии можно расположить в порядке убывания: полимеризация, экстракция, синтез наночастиц, катализ, электроосаждение. Этот порядок не меняется на протяжении последних 35 лет, однако скорость роста числа публикаций по этим направлениям различается. Согласно рис. 1Б, интерес к применению микроэмульсий в различных процессах химической технологии можно расположить в порядке убывания: полимеризация, синтез наночастиц, экстракция, катализ, электроосаждение. Из рис. 1В видно, что интерес к применению жидких кристаллов в различных процессах химической технологии можно расположить в порядке убывания: полимеризация, синтез наночастиц, экстракция, катализ, электроосаждение.

С целью выявления наиболее перспективных и быстро развивающихся подходов по применению самоорганизующихся наноструктурированных ПАВ в химической технологии было проведено сравнение динамики научных публикаций по двум показателям – среднему времени удвоения числа публикаций и общему количеству публикаций за рассматриваемый период. (табл. 2-4). Для определения среднего времени удвоения были построены зависимости натурального логарифма числа публикаций от времени. Линии тренда были построены с помощью программы Microsoft Excel.

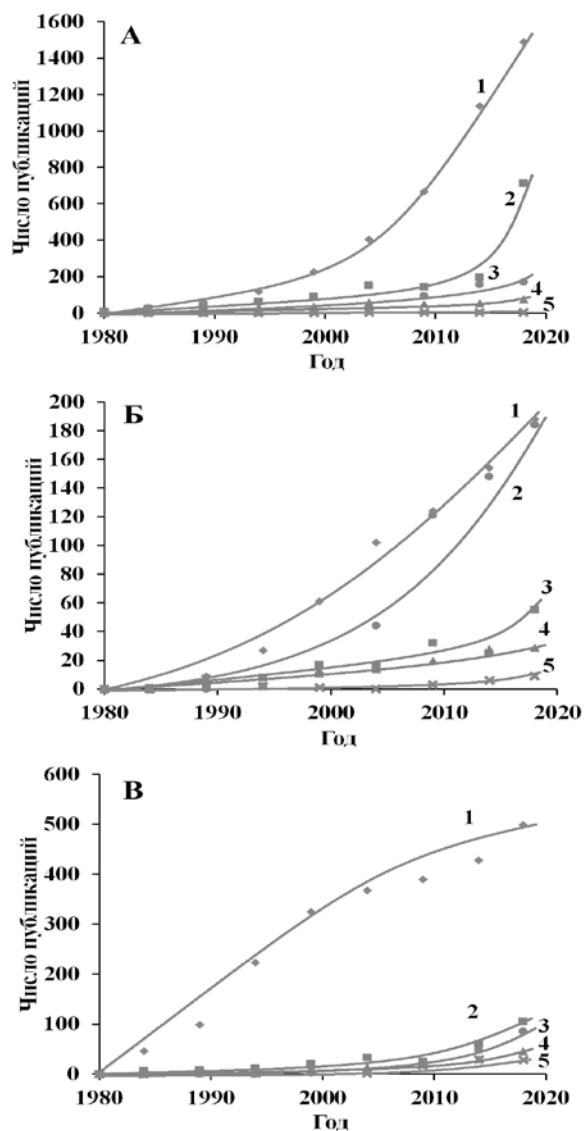


Рис. 1. Динамика публикаций по применению
 А - мицелл в таких процессах химической технологии как: 1 – «полимеризация» («polymerization»); 2 – «экстракция» («extraction»); 3 – «синтез наночастиц» («synthesis nanoparticles»); 4 – «катализ» («catalysis»); 5 – «электроосаждение» («electrodeposition»);
 Б - микроэмульсий в таких процессах химической технологии как: 1 – «полимеризация» («polymerization»); 2 – «синтез наночастиц» («synthesis nanoparticles»); 3 – «экстракция» («extraction»); 4 – «катализ» («catalysis»); 5 – «электроосаждение» («electrodeposition»);
 В - жидких кристаллов в таких процессах химической технологии как: 1 – «полимеризация» («polymerization»); 2 – «экстракция» («extraction»); 3 – «синтез наночастиц» («synthesis nanoparticles»); 4 – «катализ» («catalysis»); 5 – «электроосаждение» («electrodeposition»).

Таблица 2. Общее число публикаций и среднее время удвоения числа публикаций по применению мицелл.

Мицелла + ключевое слово	Время удвоения	Общее число публикаций
Синтез наночастиц	4,2	458
Катализ	8,7	342
Электроосаждение	17,9	14
Полимеризация	5,0	4128
Экстракция	8,0	713

Таблица 3. Общее число публикаций и среднее время удвоения числа публикаций по применению микроэмульсий.

Микроэмульсия + ключевое слово	Время удвоения	Общее число публикаций
Синтез наночастиц	4,2	510
Катализ	7,3	111
Электроосаждение	4,4	28
Полимеризация	4,7	666
Экстракция	10,6	155

Таблица 4. Общее число публикаций и среднее время удвоения числа публикаций по применению жидких кристаллов.

Жидкие кристаллы + ключевое слово	Время удвоения	Общее число публикаций
Синтез наночастиц	5,5	159
Катализ	6,5	124
Электроосаждение	7,5	88
Полимеризация	5,9	2351
Экстракция	8,7	269

Таким образом, использование самоорганизующихся наноструктур поверхностно-активных веществ мицелл, микроэмульсий и жидких кристаллов в процессах химической технологии является актуальной задачей, интерес ученых к которой возрастает в последние 35 лет. Такие структуры могут использоваться как для улучшения характеристик существующих процессов, так и для разработки новых. Например, на кафедре Наноматериалов и нанотехнологии было предложено использовать экстрагент-содержащие микроэмульсии для процессов выщелачивания цветных металлов из оксидного сырья [3].

Список литературы

1. Мурашова Н.М., Полякова А.С., Юртов Е.В. Анализ динамики научных публикаций областях, связанных с нанотехнологией экстракцией // Наноиндустрия. — 2017. — №3. — 73. — С.46-54.
2. Мурашова Н.М., Трофимова Е.С., Юртов Е.В. Динамика научных публикаций по применению наночастиц и наноструктур для адресной доставки лекарственных веществ // Наноиндустрия. — 2019. — Т.12. — № 1 (87). — С. 24-38.
3. Nataliya M. Murashova, Stanislav Yu. Levchishin, Eugeny V. Yurtov Leaching of metals with microemulsions containing bis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid or tributylphosphate // Hydrometallurgy. — V. 175. — 2018. — P. 278–284.

УДК 544.77.032.1

Курицын Д.О., Мурадова А.Г., Юртов Е.В., Зайцев В.Б., Головань Л.А.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe

Курицын Денис Олегович, студент кафедры наноматериалов и нанотехнологии, e-mail: den1skus@mail.ru;

Мурадова Айтан Галандар кызы, к.х.н., доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии, e-mail: aytanmuradova@gmail.com;

Юртов Евгений Васильевич, чл.-корр. РАН, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой наноматериалов и нанотехнологии, e-mail: nanomaterial@mail.ru

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Зайцев Владимир Борисович, к.ф.-м.н., доцент кафедры общей физики и молекулярной электроники, e-mail: vzaitsev@phys.msu.ru;

Головань Леонид Анатольевич, д.ф.-м.н., профессор кафедры общей физики и молекулярной электроники, e-mail: golovan@physics.msu.ru

МГУ имени М.В. Ломоносова 119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 2, Физический Факультет

Халькогенидные квантовые точки являются перспективными фотолюминесцентными материалами. В ходе данной работы были синтезированы квантовые точки CdSe с размерами от 1,9 до 4,5 нм методом осаждения в присутствии поверхностно-активных веществ, проведено исследование влияния параметров синтеза, таких как: состав реакционной среды, время, температуры синтеза на свойства квантовых точек. Было выявлено, что использование диэтиленгликоля в качестве реакционной среды позволяет частично подавить люминесценцию дефектов, а в спектре фотолюминесценции квантовых точек, полученных в глицерине, полоса дефектов полностью отсутствует.

Ключевые слова: квантовые точки, люминесцентные материалы, полупроводниковые материалы

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF PHOTOLUMINESCENT PROPERTIES OF CdSe QUANTUM DOTS

Kuritsyn D.O., Muradova A.G., Yurtov E.V., Zaytsev V.B.*, Golovan L.A.*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

Chalcogenide quantum dots are promising photoluminescent materials. Quantum dots with sizes from 1.9 to 4.5 nm were obtained during this work by the precipitation method in presence of surfactants. Influence of composition of the reaction medium, time and temperature of the synthesis on the quantum dots properties were also investigated. It was found that the use of diethylene glycol as a reaction medium allows to partially suppress the luminescence of defects, and in the photoluminescence spectrum of quantum dots obtained in glycerol the defect band is completely absent.

Keywords: quantum dots, photoluminescent materials, semiconductor materials.

Введение

Коллоидные квантовые точки (КТ) представляют собой полупроводниковые структуры, обычно сферической формы, размером 2-20 нм, зачастую имеющие бинарный состав из соединений II-VI, III-V, и IV-V групп [1], окружённые молекулами поверхностно-активных веществ. Квантовые точки находят широкое применение в составе даун-конвертеров для светодиодов, также значительный интерес вызывает возможность применения КТ для создания новых типов активных сред лазеров [2] и для замены традиционных полупроводниковых материалов в эпоксиполимерных активных средах [3].

Осаждение в присутствии ПАВ является перспективным жидкофазным методом получения коллоидных квантовых точек, однако квантовым точкам, полученным данным методом, могут быть свойственны низкая степень кристалличности, значительное влияние поверхностных дефектов,

снижающее эффективность экситонной люминесценции и низкие значения квантового выхода.

Целью данной работе было получение квантовых точек CdSe в различных средах с использованием усовершенствованного метода осаждения и исследование их свойств.

Экспериментальная часть

В работе был проведён синтез квантовых точек CdSe с использованием различных реакционных сред. В качестве растворителей использовались: водно-этанольная смесь, диэтиленгликоль и глицерин. Синтез включал в себя инъекцию водного раствора селеносульфата натрия в нагретую реакционную смесь, содержащую прекурсор кадмия $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, гидроксид натрия и олеиновую кислоту. Реакционная смесь выдерживалась при требуемой температуре в течение определённого периода времени для получения нанокристаллов заданного размера. Полученные нанокристаллы

экстрагировались н-гептаном. Очистка включала в себя переосаждение этанолом и реэкстракцию.

Спектры поглощения образцов снимались с использованием спектрофотометра Varian Cary 50. Спектры фотолюминесценции были получены с использованием люминесцентного спектрометра Perkin Elmer LS 55. Исследования кинетики люминесценции проводились при возбуждении излучением импульсного лазера на кристалле Nd:YAG Ekspla 2143A с использованием люминесцентного спектрометра Princeton Instrument Acton 2500i.

Результаты и обсуждение

В работе исследовалось влияние температуры проведения синтеза на фотолюминесцентные свойства, размер, спектры поглощения и ширину запрещённой зоны образцов КТ CdSe, синтезированных в водно-этанольной среде при температурах 60°C, 75°C, 100°C, 150°C и 180°C, при этом время синтеза оставалось постоянным. Для установления размеров квантовых точек селенида кадмия на основе анализа спектров поглощения использовалось эмпирическое уравнение:

$$D = (1,6122 \cdot 10^{-9}) \cdot \lambda^4 - (2,6575 \cdot 10^{-6}) \cdot \lambda^3 + (1,6242 \cdot 10^{-3}) \cdot \lambda^2 - 0,4277 \cdot \lambda + 41,57, \quad (1)$$

позволяющее определить средний размер нанокристаллов исходя из положения экситонного пика [4], а также данные просвечивающей электронной микроскопии. Было выявлено, что с увеличением температуры проведения синтеза происходит значительное увеличение среднего размера нанокристаллов с 1,9 до 4,5 нм и уменьшение ширины запрещённой зоны с 3,0 до 1,9 эВ. С увеличением размера КТ происходит смещение пиков фотолюминесценции в длинноволновую область спектра, что можно наблюдать на рис. 1, также видно, что при увеличении температуры проведения синтеза происходит уширение пиков, что связано с полидисперсностью полученных нанокристаллов.

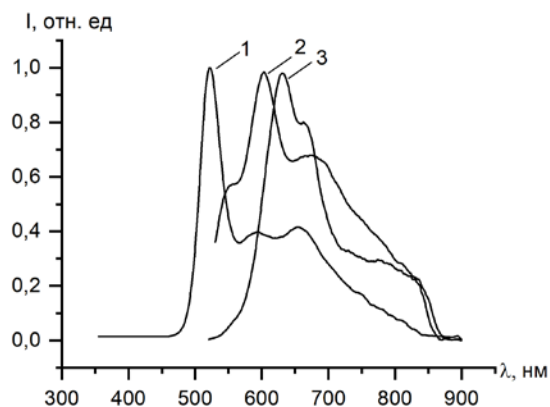


Рис. 1 Спектры фотолюминесценции образцов КТ CdSe, полученных при 60°C (1), 150°C (2) и 180°C (3) в водно-этанольной среде

Также исследовалось влияние продолжительности синтеза в водно-этанольной среде на свойства квантовых точек CdSe. Было выявлено, что при увеличении продолжительности синтеза с 1,5 до 48 часов, средний размер КТ незначительно увеличивался с 1,9 до 2,3 нм. Таким образом, основным лимитирующим фактором в данном методе синтеза являлась температура. На рис. 2 представлено ПЭМ изображение КТ со средним размером $2,1 \pm 0,6$ нм, полученных при 60°C за 1,5 часа.

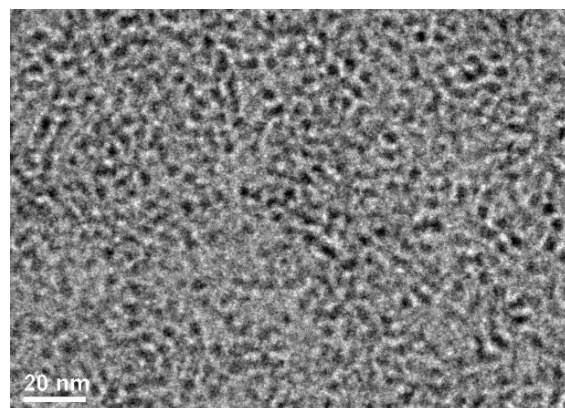


Рис. 2 ПЭМ изображение КТ CdSe, полученных при 60°C в водно-этанольной среде

Увеличение продолжительности синтеза оказывает негативное влияние на фотолюминесцентные свойства квантовых точек, приводит к усилению люминесценции дефектов относительно экситонной люминесценции.

Также в работе были получены КТ CdSe с использованием диэтиленгликоля в качестве реакционной среды. При использовании диэтиленгликоля в качестве среды, удалось синтезировать квантовые точки методом осаждения в диапазоне температур от 60 до 160°C при атмосферном давлении. Использование высоких температур даёт возможность получать квантовые точки CdSe размером >3 нм, что позволяет охватить спектральный диапазон 600-700 нм, при этом в спектре фотолюминесценции полученного образца, представленном на рис. 3, наблюдается частичное гашение люминесценции дефектов.

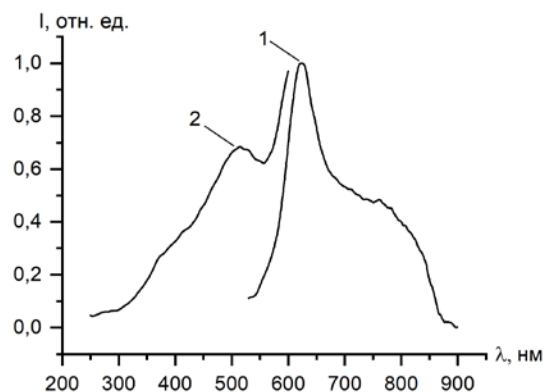


Рис. 3 Спектры фотолюминесценции (1) и возбуждения (2) КТ CdSe, полученных при 150°C в диэтиленгликоле

По спектру возбуждения образца можно судить о том, что наиболее эффективные длины волн возбуждения лежат в области 500-550 нм, что позволяет использовать в качестве источника возбуждения лазеры зелёного спектра.

Использование глицерина в качестве среды позволяет получать КТ CdSe с фотолюминесценцией в диапазоне 600-700 нм, при этом в спектрах полностью отсутствует люминесценция дефектов. Квантовый выход образца КТ CdSe, полученного при 150°C, составил 3,5%, что сопоставимо со значениями квантового выхода для КТ, полученных стандартным методом молекулярных прекурсоров. На рис. 4 представлен спектр фотолюминесценции КТ CdSe размером 3,4 нм (по данным анализа снимка ПЭМ), полученного в глицерине.

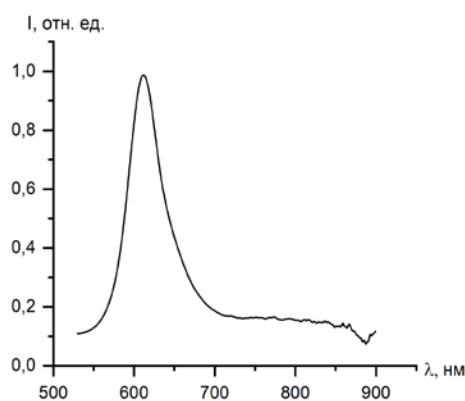


Рис. 4 Спектр фотолюминесценции КТ CdSe, полученных при 150°C в глицерине

Кинетика затухания люминесценции является важной характеристикой, позволяющей получить дополнительные сведения о рекомбинации носителей заряда. Исследования проводились при возбуждении образца излучением импульсного лазера с длиной волны 532 нм. Кинетика люминесценции образца CdSe, полученного при 150°C в глицерине, удовлетворительно описывается одной экспонентой с характерным временем 31 нс, при этом она не зависит от мощности накачки лазером. Была также изучена зависимость интенсивности люминесценции квантовых точек от мощности лазерной накачки.

Список литературы

1. Kagan C.R. et al. Building devices from colloidal quantum dots // *Science*. 2016. Vol. 353, № 6302. P. 885–896.
2. Елопов А.В. и др. Влияние полимера на спектр и кинетику фотолюминесценции квантовых точек селенида кадмия в аморфной и жидкокристаллической полимерных матрицах // *Известия Российской Академии Наук. Серия Физическая*. 2019. Т. 83, № 1. С. 41–45.
3. Kopylova T.N. et al. Phenalemine 512 Lasing in Thermosetting Polymers // *Russ. Phys. J.* 2017. Vol. 59, № 10. P. 1599–1603.
4. Yu W.W. et al. Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals // *Chem. Mater.* 2003. Vol. 15, № 14. P. 2854–2860.

УДК 544.773.33

Мезина Е.Д., Трофимова Е.С., Мурашова Н.М.

КИНЕТИКА ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ОБРАТНОЙ ЭМУЛЬСИИ И МИКРОЭМУЛЬСИИ В СИСТЕМЕ ЛЕЦИТИН - ОЛЕИНОВАЯ КИСЛОТА - СМЕСЬ МАСЕЛ - ВОДА

Мезина Екатерина Дмитриевна, студент 2 курса магистратуры кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Трофимова Екатерина Сергеевна, аспирант 4 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Мурашова Наталья Михайловна, к.х.н., доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии, e-mail: namur_home@mail.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Была изучена скорость высвобождения водорастворимого красителя Родамина С из микро- и наноструктурированных систем - обратной эмульсии и обратной микроэмульсии в системе лецитин - олеиновая кислота - смесь масел - вода.

Ключевые слова: микроэмульсии, эмульсии, доставка лекарственных веществ, лецитин, наноструктуры

KINETICS OF RELEASE OF WATER-SOLUBLE SUBSTANCES FROM REVERSE EMULSION AND MICRO-EMULSION IN THE SYSTEM OF LECITHIN - OLEIC ACID - MIXTURE OF OILS- WATER

Mezina E.D., Trofimova E.S., Murashova N.M.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The rate of release of water-soluble dye Rhodamine C from micro- and nanostructured systems — reverse emulsion and reverse microemulsion in the system lecithin – oleic acid – oil mixture – water was studied.

Keywords: microemulsion, emulsion, drug delivery, lecithin, nanostructures.

Разработка систем направленной доставки лекарственных веществ является одним из перспективных направлений применения наноструктурированных материалов для медицины. Наноструктурированные системы на основе лецитина и других фосфолипидов - перспективные носители для трансдермальной доставки биологически активных веществ. Они обладают такими достоинствами, как биосовместимость, возможность солюбилизации биологически активных веществ с сохранением их активности, способность ускорять транспорт через кожу. В качестве таких структур можно предложить микроэмульсии и эмульсии на основе лецитина.

Микроэмульсии обладают такими важными и полезными свойствами, как термодинамическая устойчивость, простые методы получения, низкая вязкость, оптическая прозрачность. Совокупность этих свойств способствует применению микроэмульсий в различных научных областях. Наблюдается рост числа научных публикаций по запросу «microemulsion». За последние десять лет ежегодное количество публикаций превышает 200, что свидетельствует о большом интересе к этим наноструктурированным системам [1].

Для применения микроэмульсий в качестве средств адресной доставки лекарственных веществ важным требованием является их биосовместимость, низкая токсичность. В РХТУ имени Д. И.

Менделеева на кафедре наноматериалов и нанотехнологий была разработана и запатентована микроэмульсия на основе лецитина, содержащая такие биосовместимые компоненты, как олеиновая кислота и растительные масла [2].

Одной из важных биофармацевтических характеристик любой лекарственной формы является высвобождение лекарственного вещества. Для микроэмульсий этот параметр можно исследовать методом диализа.

Целью работы является изучение скорости высвобождения водорастворимых веществ для наноструктурированной системы - микроэмульсии в системе лецитин - олеиновая кислота - вазелиновое масло - масло авокадо- эфирное масло чайного дерева - вода в сравнении с микроструктурированной системой - обратной эмульсией с тем же качественным составом.

Для определения кинетики высвобождения водорастворимых лекарственных веществ была использована модельная система с водорастворимым красителем Родамином С. Для диализа была использована регенерированная целлюлозная трубчатая мембрана Cellu-Sep (MFPI, США) с размером пор 3,5 кДа. На рисунке 1 изображена схема установки для проведения диализа. В качестве принимающей среды при диализе использовали физиологический раствор.

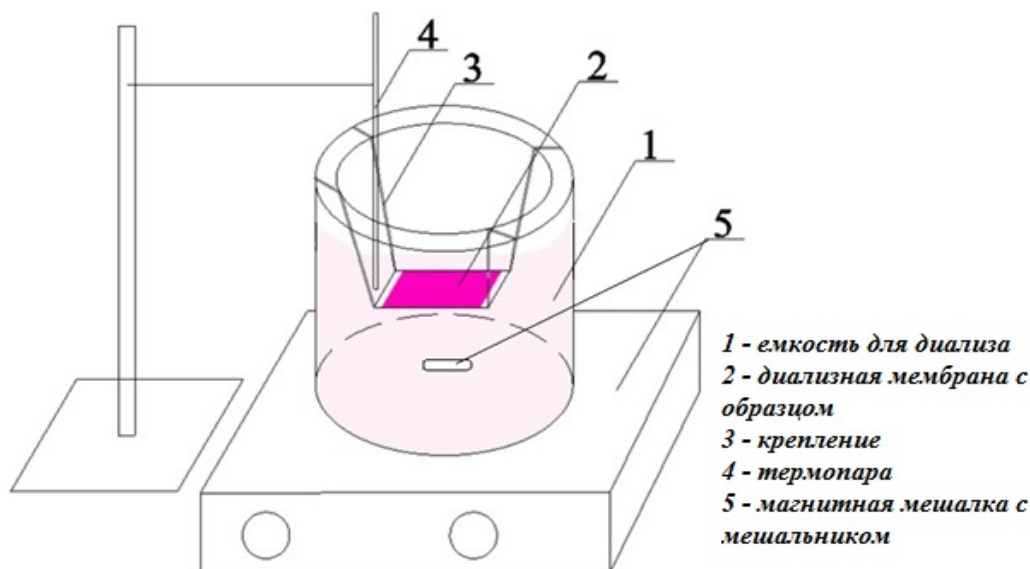


Рис. 1. Схема установки для проведения диализа

В качестве системы для сравнения скорости высвобождения была выбрана эмульсия, с содержанием 20 мас. % воды. Эта система показала лучшую стабильность относительно эмульсий, содержащих 10% и 15 % воды, и была ближе по составу к микроэмульсии, чем образцы с

содержанием воды 25 мас. % и 30 мас. %. Состав образцов для проведения эксперимента приведен в таблице №1. Состав органической фазы для эмульсии и микроэмульсии был одинаковым, системы отличались количеством воды.

Таблица №11. Содержание компонентов, мас. %

Тип структуры	Содержание компонентов, мас. %					
	Лецитин	Масло авокадо	Вазелиновое масло	Масло чайного дерева	Олеиновая кислота	Вода
Микроэмульсия	19,1	32,5	32,5	4,2	6,7	5
Эмульсия	16,1	27,4	27,4	3,5	5,7	20

Для подтверждения микро- и наноструктуры был измерен средний гидродинамический диаметр капель. Образец эмульсии перед измерением разбавляли в 10 раз масляной фазой. На рисунке 2 представлена зависимость распределения числа частиц (N,%) по размеру.

Средний гидродинамический диаметр капель составлял 43 ± 7 нм и $3,4 \pm 0,2$ мкм для микроэмульсии и эмульсии соответственно.

Результаты диализа для микроэмульсии и эмульсии представлены на рис. 3 в виде зависимостей оптической плотности принимающего раствора (рис. 3а) и % выделившегося вещества (рис. 3б) от времени.

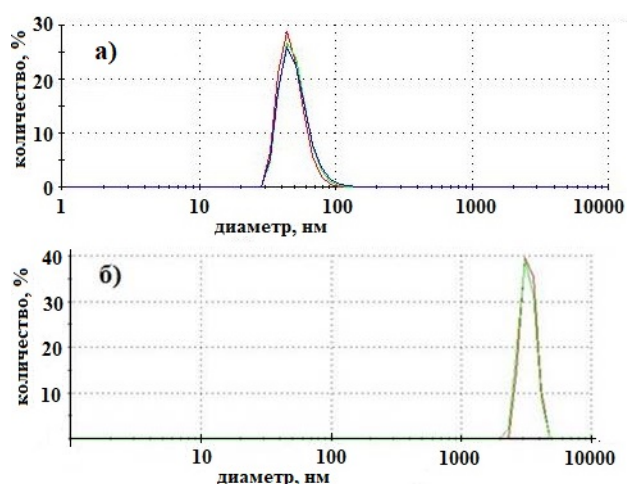


Рис.2. Гидродинамический диаметр капель в системе лецитин – олеиновая кислота - вазелиновое масло – масло авокадо – эфирное масло чайного дерева – вод для а) – микроэмульсии; б) - эмульсии. T=25 °C

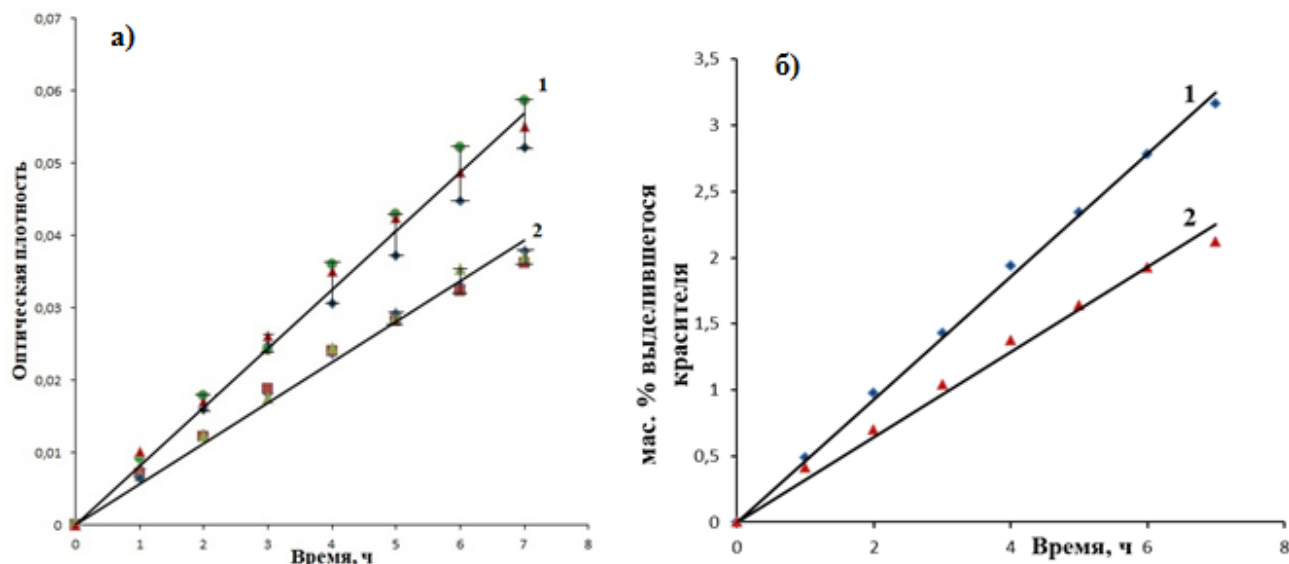


Рис. 3. а)- зависимость оптической плотности от времени; б) - процент выделившегося вещества. Индексами 1 и 2 обозначены микроэмульсия и эмульсия, соответственно

Полученные зависимости имеют линейный характер, это позволяет рассчитать скорость переноса вещества из микроэмульсии по следующей формуле:

$$V = m/(t * S),$$

где m – масса выделившегося вещества, t – промежуток времени, S – площадь поверхности, через который идет диализ.

Рассчитанные средние скорости переноса красителя из микроэмульсии и эмульсии составили $14,0 \text{ мг}/(\text{м}^2 * \text{ч})$ и $9,9 \text{ мг}/(\text{м}^2 * \text{ч})$ соответственно.

Процент выделившегося красителя Родамина С за 7 часов составил 3,16 % для микроэмульсии и 2,12% для эмульсии.

Таким образом, продемонстрирован размерный эффект при диализе водорастворимого красителя из микро- и наноструктурированной среды: скорость высвобождения Родамина С из обратной эмульсии со средним размером капель $3,4 \pm 0,2 \text{ мкм}$ была заметно ниже, чем из обратной микроэмульсии со средним размером капель $43 \pm 7 \text{ нм}$.

Данные, полученные в ходе исследования, позволяют предложить микроэмульсию в системе лецитин – олеиновая кислота – вазелиновое масло – масло авокадо – эфирное масло чайного дерева – вода в качестве основы для медицины и косметики, предназначенной для создания средств пролонгированного действия с медленным высвобождением действующих веществ.

Список литературы

1. Мурашова Н.М., Трофимова Е.С., Юртов Е.В. Динамика научных публикаций по применению наночастиц и наноструктур для адресной доставки лекарственных веществ // Наноиндустрия. — 2019. — Т.12. — № 1 (87). — С. 24-38.
2. Мурашова Н.М., Трофимова Е.С., Юртов Е.В. Композиция на основе лецитина. Патент RU № 2620250 (Россия) от 14.06.2016. Опубликовано 23.05.2017 Бюл. № 15.

УДК 615.014.6 : 615.032 : 54.057

Мищенко Е.В., Гилёва А.М., Сапач А.Ю., Курбанова Л.А., Марквичева Е.А., Королёва М.Ю.

ЛИПИДНЫЕ НАНО- И МИКРОЧАСТИЦЫ ДЛЯ ДОСТАВКИ ПРОТИВОРАКОВЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Мищенко Екатерина Валерьевна¹, магистрант 2 года кафедры наноматериалов и нанотехнологии, e-mail: mishchenkoek@list.ru;

Гилёва Анастасия Михайловна², инженер-исследователь лаборатории биомедицинских материалов;

Сапач Анастасия Юрьевна^{2,3}, магистрант 1 года обучения кафедры физико-химической биологии и биотехнологии;

Курбанова Лейли Азатовна^{1,2}, студент 4 года обучения кафедры биотехнологии и промышленной экологии;

Марквичева Елена Арнольдовна², д.х.н., гл. науч. сотр. руководитель лаборатории биомедицинских материалов;

Королёва Марина Юрьевна¹, д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047 Москва, Миусская пл., д. 9

² Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, Москва, Россия

³ Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

Доставка лекарственных веществ в раковые клетки остается актуальной задачей на сегодняшний день. В настоящей работе были получены твердые липидные наночастицы разных размеров, исследованы разные способы получения этих частиц, а также проникновение, распределение и цитотоксичность твердых липидных наночастиц разного размера в раковых клетках.

Ключевые слова: твердые липидные наночастицы, адресная доставка лекарственных средств, раковые клетки.

LIPID NANO- AND MICROPARTICLES FOR DELIVERY OF ANTI-CANCER DRUG COMPOUNDS

Mishchenko E.V.¹, Gilyova A.M.², Sapach A.Yu.^{2,3}, Kurbanova L.A.^{1,2}, Markvicheva E.A.², Koroleva M.Y.¹

¹ Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

² Shemyakin-Ovchinnikov Institute of Bioorganic Chemistry, Moscow, Russia

³ Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Russia

Delivery of drugs to cancer cells remains an urgent task today. In the present work, solid lipid nanoparticles of different sizes were obtained, different methods of obtaining these particles were studied, as well as the penetration, distribution and cytotoxicity of solid lipid nanoparticles of different sizes in cancer cells.

Keywords: solid lipid nanoparticles, drug delivery, cancer cells.

Коллоидные липидные системы (например, наноэмульсии, липосомы) активно исследуются в фармацевтических целях [1]. Основными недостатками этих систем являются такие проблемы, как агрегация и раннее высвобождение лекарственных средств [2-4]. Эти недостатки могут быть частично преодолены при использовании твердых наночастиц [5]. Твердые липидные наночастицы (ТЛН) в качестве доставки лекарственных средств обладают рядом преимуществ: низкая токсичность, биосовместимость, повышенная биодоступность лекарственных средств, улучшенное распределение в тканях [6]. ТЛН могут быть получены при использовании низкоэнергетических и высокоэнергетических методов [1].

В данной работе для получения ТЛН были использованы метод температурной инверсии фаз и высокотемпературной гомогенизации. Было проведено определение условий получения ТЛН,

стабилизированных смесью неионогенных ПАВ; изучена цитотоксичность ТЛН, загруженных модельным противоопухолевым липофильным препаратом тимохиноном (ТQ) методом МТТ-теста.

Для получения наночастиц методом температурной инверсии фаз смесь стеариновая кислота- Tween 60 + Span 60 – водный раствор NaCl помещали в нагретый до 85°C термостат на 8 мин. После этого смесь охлаждали на водяной бане при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке со скоростью 1000 об/мин до полного остывания.

Исследована зависимость диаметра частиц дисперсной фазы от суммарной концентрации ПАВ. Концентрация стеариновой кислоты - 25 об.%; суммарная концентрация Tween 60 + Span 60 варьировалась от 5,0 до 12,5 об.%. Объемное соотношение Tween 60 / Span 60 равно 1:1. Распределения ТЛН по размерам частиц приведены на рисунке 1.

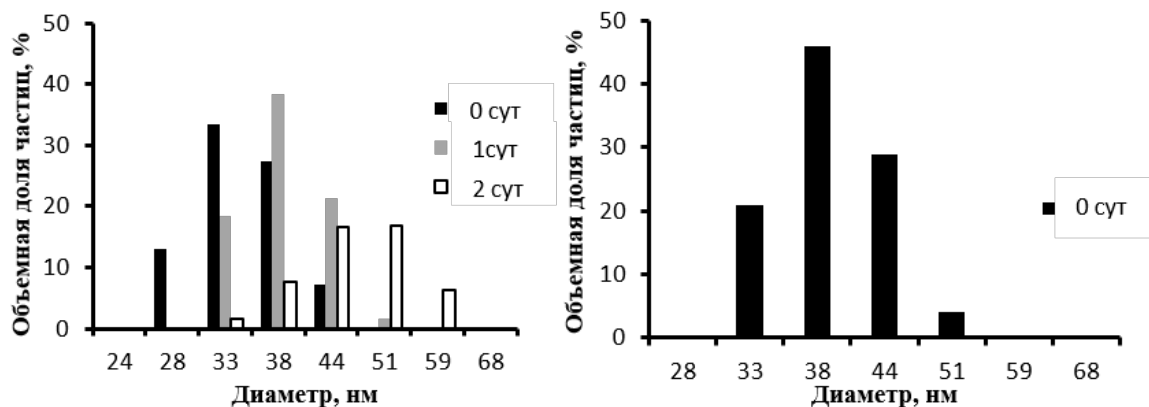


Рис. 1. Распределения ТЛН по размерам; суммарная концентрация Tween 60 и Span 60: а) 12,5 об.%; б) 5 об.%. Концентрация стеариновой кислоты - 25 об.%,

Сразу после получения ТЛН с концентрацией ПАВ 12,5 об.% размер частиц составлял 32 ± 3 нм. Через 1 сут размер частиц не изменился, но через 2 сут средний диаметр частиц составлял 48 ± 4 нм, что говорит о начале процесса агрегации.

Размер ТЛН, полученных при концентрации ПАВ 5 об.%, после получения составлял 38 ± 3 нм, но через сутки происходило образование агрегатов размером более 3 мкм.

Для подтверждения состава полученных образцов был использован метод ИК-спектроскопии. На рисунке 2 представлен ИК-спектр образцов ТЛН, полученных при температуре 85°C , с суммарной концентрацией Tween 60 и Span 60 - 12,5 об.%, а также ИК-спектры Tween 60, Span 60 и стеариновой кислоты.

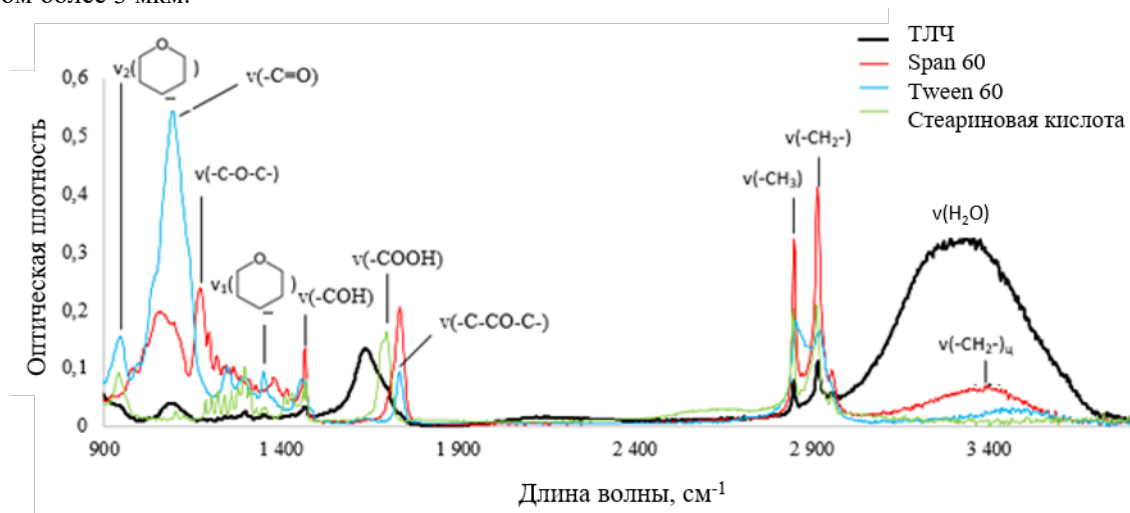


Рис. 2. ИК-спектры ТЛН, Tween 60, Span 60 и стеариновой кислоты

На ИК-спектре присутствуют характерные полосы для Tween 60: полоса при 1100 см^{-1} соответствует колебанию кето-группы, узкий пик при 950 см^{-1} и 1350 см^{-1} характерен для циклических эпоксидных групп, а пики при 2850 и 2900 и 3440 см^{-1} относятся к колебанию связей $\nu(\text{C-H})$ в простых алифатических соединениях. Последние характерны также для Span 60. Однако широкий интенсивный пик ТЛН в области 3400 см^{-1} соответствует колебанию водной фазы.

Пики при 1150 и 1470 см^{-1} относятся к колебанию циклических групп $\nu(\text{C-O-C-})$ и гидроксильных групп соответственно и характеризуют встраивание Span 60 в структуру полученных ТЛН. Узкая полоса при 1700 см^{-1} характеризует колебание карбоновой группы и также свидетельствует о наличии стеариновой кислоты в структуре ТЛН. Полученный ИК-спектр

образца ТЛН доказывает встраивание всех исходных компонентов в структуру наночастиц.

Было исследовано получение ТЛН методом горячей гомогенизации. Смесь стеариновая кислота - Tween 60 + Span 60 - водный раствор NaCl помещали в нагретый до 80°C термостат на 25 мин. После чего смесь гомогенизировалась верхнеприводной мешалкой со скоростью 3000 об/мин. Далее смесь охлаждали при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке при комнатной температуре со скоростью 200 об/мин до полного остывания.

При концентрации стеариновой кислоты 10 об.% и концентрации ПАВ 5 об.% средний размер частиц составлял 780 ± 80 нм (рис. 3), однако система была нестабильна и частицы агрегировали через 24 ч.

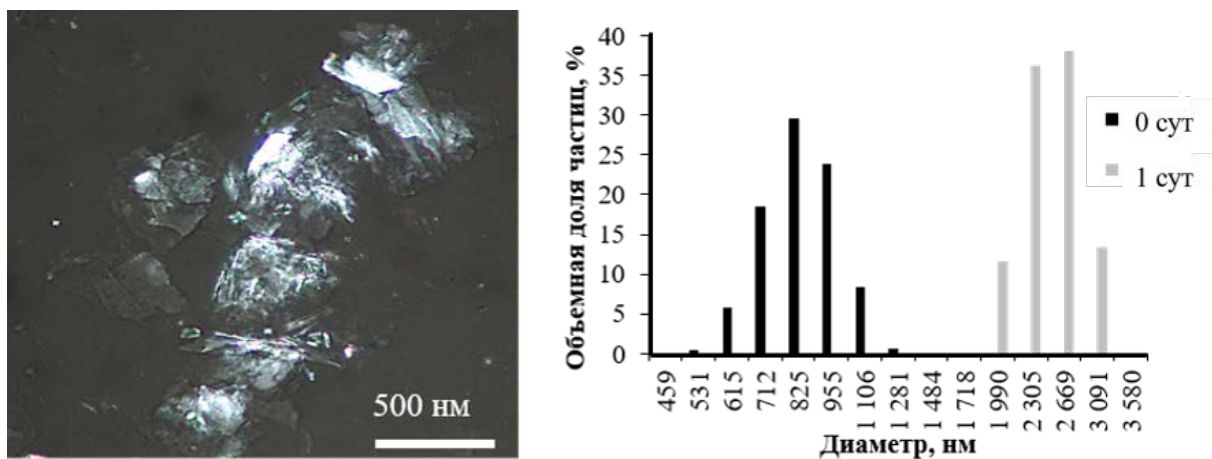


Рис. 3. Микрофотография ТЛН, полученная с помощью оптического микроскопа (а) и распределения ТЛН по размерам (б). Концентрация стеариновой кислоты - 10 об.%, ПАВ - 5 об.%

Цитотоксичность ТЛН, загруженных модельным противоопухолевым липофильным препаратом TQ разной степени разбавления (в 40, 50, 80, 100, 160, 320, 640 раз) была оценена с помощью МТТ-теста (рис. 4). Были изучены образцы 3 размеров: 35 и 100 нм, полученных методом температурной инверсии фаз, и 800 нм, полученных методом высокотемпературной гомогенизации. Концентрация тимохинона была равной 500 мкг на 1 мл суспензии, содержащей 25

об.% ТЛН. После добавления ТЛН к клеткам MCF-7 система инкубировалась в течение 48 ч при температуре 37°C.

Из полученных результатов видно, что токсичность загруженных тимохином ТЛН зависит от их размера. Так, наибольшую токсичность проявляют ТЛН диаметром 35 нм, тогда как носители диаметром 800 нм значительно менее токсичны.

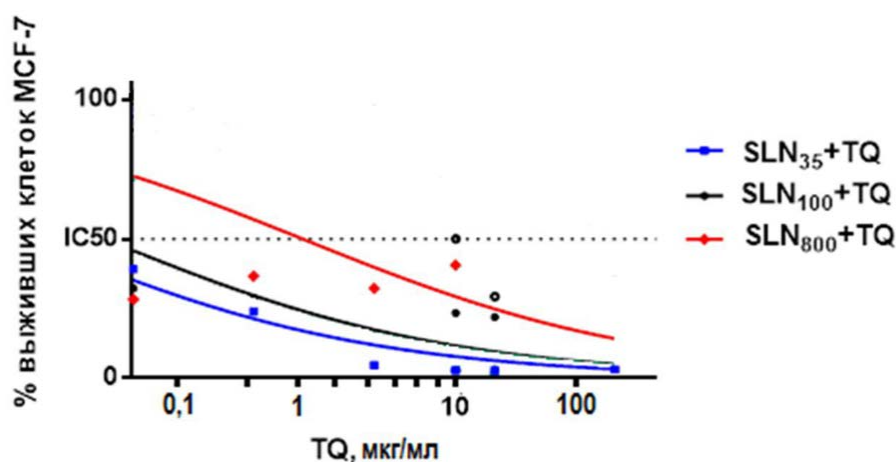


Рис. 4. Цитотоксичность ТЛН разного диаметра после 48 ч инкубирования с клетками MCF-7

Цитотоксичность нагруженных лекарством ТЛН увеличивается с уменьшением размеров частиц в ряду 800 < 100 < 35 нм, что связано с размерным эффектом. Это может быть обусловлено действием различных факторов: электростатическое взаимодействие наночастиц с мембраной клеток, накопление в цитоплазме, взаимодействие с органеллами и др.

Список литературы

1. Королева М. Ю., Юртов Е. В. Наноэмульсии: свойства методы получения и перспективные области применения // Успехи химии. - 2012. - Т. 81, № 1. - С. 21-43.
2. Koroleva M., Nagovitsina T., Yurtov E. Nanoemulsions stabilized by non-ionic surfactants: stability and degradation mechanisms // Physical Chemistry Chemical Physics. - 2018. - Vol. 20. - P. 10369-10377.
3. Королева М. Ю., Наговицына Т. Ю., Быданов Д. А., Юртов Е. В. Прямые наноэмульсии, стабилизированные смесями неионогенных ПАВ // Бутлеровские сообщения. - 2014. - Т. 38, № 4. - С. 119-125.
4. Koroleva M.Y., Nagovitsina T.Y., Yurtov E.V. Properties of nanocapsules obtained from oil-in-water nanoemulsions // Mendeleev Communications. - 2015. - Vol 25. - P. 389-390.
5. Koroleva M.Y., Nagovitsina T.Y., Bydanov D.A., Gorbachevski O.S. Nano- and microcapsules as drug-delivery systems // Resource-Efficient Technologies. - 2016. - Vol. 2. - P. 233-239.
6. Мищенко Е.В., Гилева А.М., Марквичева Е.А., Королёва М.Ю., Юртов Е.В. Исследование проникновения наноэмульсий в раковые клетки методом конфокальной микроскопии // Успехи в химии и химической технологии. -2018. -Т. 22, № 10. - С. 36-37.

УДК 54.03

Молодцова А.В., Сотскова Л.П., Нечаева П.И., Мурадова А.Г., Юртов Е.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЧАСТИЦ ZnO НА СВОЙСТВА ТЕПЛОЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ

Молодцова Анна Викторовна, аспирант, e-mail: anna220791@yandex.ru

Сотскова Людмила Павловна, к.т.н., начальник лаборатории разработки и исследования эластичных теплозащитных покрытий

АО «Композит», Московская область, г. Королёв, ул. Пионерская, д. 4, 141070

Нечаева Полина Игоревна, студент кафедры наноматериалов и нанотехнологии, nech314@yandex.ru

Мурадова Айтан Галандар кызы, к.х.н., доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии, e-mail: aytanmuradova@gmail.com;

Юртов Евгений Васильевич, чл.-корр. РАН, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой наноматериалов и нанотехнологии, e-mail: nanomaterial@mail.ru

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Получены частицы оксида цинка различной формы и исследовано их влияние на свойства теплозащитного покрытия, используемое для ракетно-космической техники. Выявлено улучшение физико-механических и адгезионных характеристик материала в присутствии частиц оксида цинка стержнеобразной формы.

Ключевые слова: наночастицы оксида цинка, наночастицы, теплозащитное покрытие

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF ZnO PARTICLES ON THE PROPERTIES OF THE HEAT-SHIELDING COATING

Molodtsova A.V., Sotskova L.P., Nechaeva P.I., Muradova A.G., Yurtov E.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*Tambov state technical University, Tambov, Russia

ZnO particles of various shapes were obtained and their influence on the properties of the heat-shielding coating used in rocket and space technology was investigated. The improvement of the physicomechanical and adhesive characteristics of the material in the presence of rod-shaped ZnO particles has been revealed.

Keywords: zinc oxide nanoparticles, nanoparticles, heat-shielding coating.

Во время работы летательного аппарата (ЛА) корпусные конструкции и элементы испытывают значительные влияния внешних тепловых нагрузок, возникающих под воздействием встречного аэродинамического потока. Это может привести к потере прочностных свойств конструкционных материалов. [1]

С целью обеспечения допустимой температуры эксплуатации конструкционных материалов, подвергающихся воздействию тепловых потоков целесообразно применение теплозащитных покрытий (ТЗП) сублимирующего типа, которые должны сочетать в себе высокие прочностные и адгезионные характеристики, низкую плотность и теплопроводность, высокую теплоемкость. Принцип их работы характеризуется потерей поверхностного слоя с целью сохранения благоприятного теплового режима и целостности самой защищаемой конструкции. Большой интерес представляют материалы на основе органических связующих и дисперсных наполнителей. В последнее десятилетие уделяется огромное внимание получению

теплозащитных и полимерных конструкционных материалов (ПКМ) с различными наномодификаторами. Особенный интерес представляет использование частиц оксида цинка в качестве наполнителя в теплозащитных покрытиях [2]. Введение частиц оксида цинка в качестве наполнителя, влияет на физико-механические свойства композита [3].

В настоящее время существует большое количество методов получения частиц оксида цинка различной формы. Наибольшее внимание привлекают жидкофазные методы, поскольку эти методы обладают рядом преимуществ, например, возможность контролировать размер получаемых частиц, простота используемого оборудования и воспроизводимость.

Целью данной работы было исследование влияния частиц оксидов цинка различной формы на свойства теплозащитного покрытия.

Получены частицы оксида цинка различной форм различной формы методом осаждения [2]. На первом этапе исследовалось влияние частиц оксида

цинка стержнеобразной формы. Для определения оптимального их содержания были изготовлены рецептуры ТЗП с содержанием оксида цинка 0,005%, 0,008% и 0,05%.

Теплозащитное покрытие представляет собой композицию на основе силоксанового блоксополимерного каучука (30%-ный раствор в толуоле) и полых стеклянных микросфер. Частицы оксида цинка вводились в заранее приготовленную массу полимера со микросферами. Далее полученная смесь подвергалась ультразвуковой обработке в

течение 10 – 15 минут. После чего вводился отверждающий агент. Каждый слой покрытия наносился методом пневматического напыления двумя перекрещивающимися проходами. Отверждение покрытия осуществлялось с использованием, как «холодного», так и «горячего» режима сушки. После окончательной сушки были определены плотность, физико-механические и адгезионные свойства покрытия (таблица 1).

Таблица 1. Результаты испытания покрытия, содержащего частицы ZnO стержнеобразной формы

Наименование показателя	Рецептура			
	Стандартная рецептура (ср. значение)	Содержание ZnO 0,005%	Содержание ZnO 0,008%	Содержание ZnO 0,05%
Плотность, кг/м ³	524 ± 9	526 ± 9	524 ± 12	524 ± 10
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	2,25 ± 0,09	2,26 ± 0,09	2,28 ± 0,11	2,39 ± 0,06
Относительное удлинение, %	8,3 ± 2,7	8,6 ± 1,9	10,5 ± 3,1	13,4 ± 2,4
Разрушающее напряжение при отрыве, МПа	1,24 ± 0,26	1,13 ± 0,28	1,31 ± 0,27	1,45 ± 0,23

Из таблицы видно, что повышение концентрации частиц оксида цинка стержнеобразной формы приводит к увеличению основных показателей покрытия. При содержании наночастиц в количестве 0,05 % наблюдается улучшение физико-механических характеристик на 6 %, адгезионных – на 15%, в то время как плотность материала остается неизменной.

Также исследовалось влияние частиц стержнеобразной формы на термостойкость материала на воздухе. По результатам были построены термогравиметрические кривые – зависимости потери массы навески от температуры (рисунок 1).

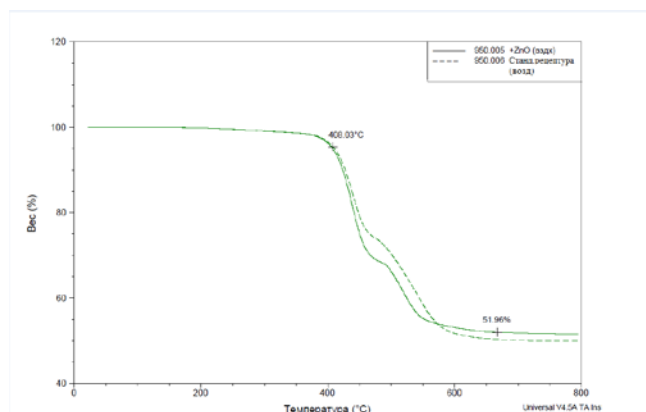


Рисунок 1. Зависимость потери массы образца ТЗП от температуры (на воздухе)

При проведении испытаний на воздухе температура разложения и покрытия стандартной рецептуры, и в присутствии наночастиц в количестве 0,05 % составила ~ 400°C. Выявлено, что введение в рецептуру частиц оксида цинка стержнеобразной формы не оказывает влияния на термостойкость покрытия.

На следующем этапе опробовалась рецептура ТЗП, содержащая частицы оксида цинка цветочноподобной формы в количестве 0,05 %. Причем исследовалось не только влияние формы частиц на свойства теплозащитного покрытия, но и способа их введения. В первой рецептуре (прямое введение) наночастицы вводились по методу, указанному выше, непосредственно в матрицу полимера с наполнителем, обрабатывались ультразвуком в течение 10 – 15 минут и затем приливался отвердитель. Во второй рецептуре (обратное введение) наночастицы вводились в отвердитель, обрабатывались ультразвуком в течение 10 – 15 минут и затем полученная смесь вводилась в массу полимера с наполнителем. После окончательной сушки образцов были определены физико-механические и адгезионные характеристики. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты испытания покрытия, содержащего частицы ZnO цветочноподобной формы

Наименование показателя	Рецептура		
	Стандартная рецептура (ср. значение)	Содержание ZnO 0,05% (прямое введение)	Содержание ZnO 0,05% (обратное введение)
Плотность, кг/м ³	524 ± 12	526 ± 9	524 ± 11
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	2,25 ± 0,19	2,23 ± 0,09	2,27 ± 0,05
Относительное удлинение, %	8,3 ± 1,9	8,1 ± 2,0	9,6 ± 3,3
Разрушающее напряжение при отрыве, МПа	1,24 ± 0,33	1,07 ± 0,25	1,38 ± 0,29

Установлено, что введение частиц в отвердитель (обратное введение) приводит к незначительному повышению основных показателей (разрушающее напряжение при отрыве увеличилось на 10%) в то время, как при введении частиц в полимерную матрицу (прямое введение) наблюдается снижение характеристик.

Также исследовалось влияние частиц цветочноподобной формы на термостойкость материала на воздухе. По результатам были построены термогравиметрические кривые – зависимости потери массы навески от температуры (рисунок 2).

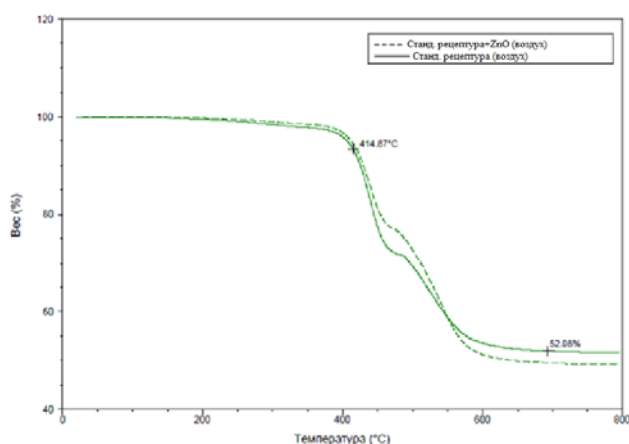


Рисунок 2. Зависимость потери массы образца ТЗП от температуры (на воздухе)

При проведении испытаний на воздухе температура разложения и покрытия стандартной рецептуры, и в присутствии цветочноподобных наночастиц оксида цинка в количестве 0,05% составила ~ 415°C. Следовательно, введение в рецептуру частиц оксида цинка не оказывает влияния на термостойкость покрытия.

Список литературы

1. Полежаев Ю.В., Юрьевич Ф.Б. Тепловая защита. Под редакцией А.В. Лыкова. М. «Энергия», 1976 – 392 с.
2. Avdeeva, A. V., Zang, X., Muradova, A. G., Yurtov, E. V. Formation of Zinc-Oxide Nanorods by the Precipitation Method // Semiconductors, 2017. pp. 1724-1727.
3. Цзан Сяовэй, Авдеева А.В., Мурадова А.Г., Юртов Е.В. Получение наностержней оксида цинка химическими жидкофазными методами // Химическая технология. 2014, Т.15, № 12, С. 715–722.

УДК 544.773.33

Новикова А.А., Мурашова Н.М.

КИНЕТИКА ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ ЛЕЦИТИН - РАСТИТЕЛЬНЫЕ МАСЛА - ВОДА

Новикова Анастасия Андреевна, обучающийся 2 курса магистратуры кафедры наноматериалов и нанотехнологии, e-mail: nastya.bagrova.95@mail.ru;

Мурашова Наталья Михайловна к.х.н., доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии, e-mail: natmug_home@mail.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Наноструктурированные системы на основе лецитина - перспективные носители для трансдермальной доставки биологически активных веществ. Для этой цели можно предложить лиотропные жидкие кристаллы на основе лецитина. Была разработана методика получения образцов жидких кристаллов в системе лецитин - жирное растительное масло - эфирное растительное масло - вода, изучена скорость высвобождения водорастворимого вещества из жидких кристаллов в зависимости от состава принимающей водной среды и концентрации воды в образце жидкого кристалла.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, лецитин, диализ, трансдермальная доставка

KINETICS OF RELEASE OF WATER-SOLUBLE SUBSTANCES FROM LIQUID CRYSTALS IN THE SYSTEM LECITHIN - VEGETABLE OILS - WATER

Novikova A.A., Murashova N.M.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Lecithin-based nanostructured systems are promising carriers for transdermal delivery of biologically active substances. Lyotropic lecithin-based liquid crystals can be proposed for this purpose. A method was developed for obtaining samples of liquid crystals in the system of lecithin - fatty vegetable oil - essential oil - water. The rate of release of a water-soluble substance from liquid crystals was studied depending on the composition of the receiving aqueous medium and the concentration of water in the sample of liquid crystal.

Keywords: liquid crystals, lecithin, dialysis, transdermal drug delivery

Разработка систем адресной доставки лекарственных веществ является одним из быстро развивающихся направлений применения наноструктурированных материалов для медицины [1]. Наноструктурированные системы на основе лецитина - перспективные носители для трансдермальной доставки биологически активных веществ, они нетоксичны и биосовместимы, способны ускорять транспорт веществ через кожу, солюбилизируют активные вещества. В качестве подобной структуры можно предложить лиотропные жидкие кристаллы на основе лецитина.

Была разработана жидкокристаллическая композиция для трансдермальной доставки биологически активных веществ. Данная композиция включает в себя фосфолипидный концентрат, по крайней мере одно жирное растительное масло, одно эфирное растительное масло и воду. В качестве жирных и эфирных растительных масел предпочтительно использовать гипоаллергенные масла, которые обладают смягчающим, питательным, регенерирующим, антиоксидантным, противовоспалительным и ранозаживляющим действием на кожу и имеют приятный запах [2].

Высвобождение лекарственного вещества является одной из самых важных биофармацевтических характеристик любой лекарственной формы. Для оценки профиля высвобождения лекарственного вещества на стадии фармацевтической разработки возможно использование методов, основанных на диализе.

Чтобы изучить кинетику высвобождения водорастворимых лекарственных веществ, была использована модельная система с водорастворимым красителем Родамином С. Для диализа применялась регенерированная целлюлозная трубчатая мембрана Cellu-Sep (MFPI, США) с размером пор 3,5 кДа. Концентрация красителя в жидком кристалле - 0,2 мас. %. Диализный мешок размером 4,5х5 см с образцом массой 5 г погружали в стакан с водной средой (принимающая среда) объемом 1000 мл, предварительно нагретой до 37°C. Пробы водной среды отбирали каждый час. Исследования проводили на образце состава:

фосфолипидный концентрат -70,0 мас. %,
масло авокадо -10,0 мас. %,
масло чайного дерева -5,0 мас. %,
дистиллированная вода -15,0 мас. %.

На микрофотографии на рисунке 1 видна

текстура образца, характерная для лиотропных жидких кристаллов ламеллярного строения.

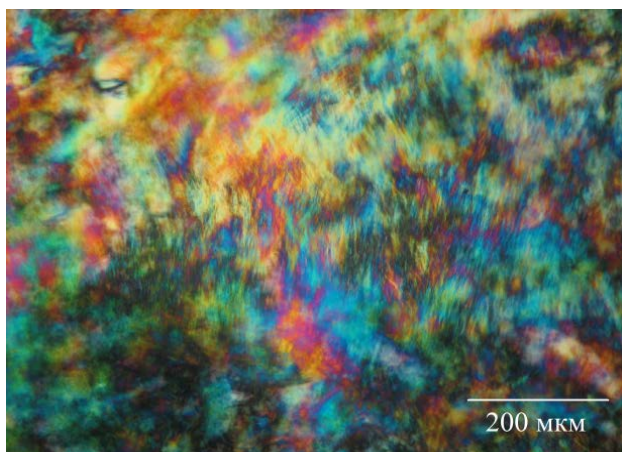


Рис.1. Микрофотография лиотропного жидкого кристалла

Было изучено влияние состава принимающей среды на скорость высвобождения водорастворимого вещества из жидких кристаллов. В качестве принимающей среды использовали дистиллированную воду, физиологический раствор, цитратный буфер с pH 5,5.

На рисунке 2 представлены графики зависимости концентрации красителя от времени диализа.

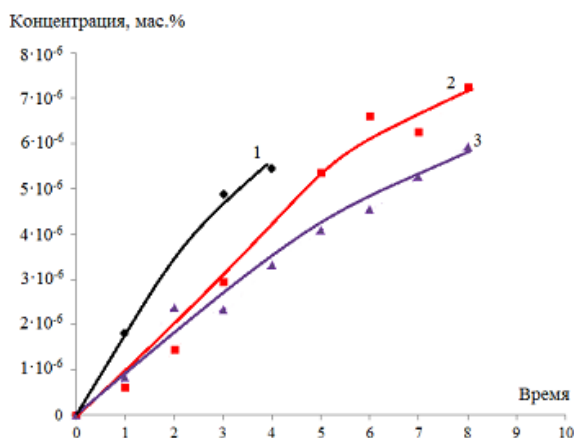


Рис.2. Зависимость концентрации красителя от времени диализа. Принимающая среда: 1 - дистиллированная вода, 2 - физиологический раствор, 3 - цитратный буфер с pH 5,5.

Скорость переноса красителя из жидкого кристалла составила:

- для воды - $1,94 \cdot 10^{-3}$ г / (м² · ч),

- для физиологического раствора - $1,14 \cdot 10^{-3}$ г / (м² · ч),

- для цитратного буфера с pH 5,5 - $1,06 \cdot 10^{-3}$ г / (м² · ч).

Показано, что скорость высвобождения водорастворимого красителя из образца жидкого кристалла в данной системе незначительно отличается при переносе в физиологический раствор или цитратный буферный раствор с pH 5,5, но она примерно в 2 раза ниже, чем при переносе в дистиллированную воду. Поэтому для дальнейших экспериментов в качестве принимающей среды был

выбран буферный раствор.

В ламеллярном жидком кристалле молекулы красителя будут двигаться по прослойкам воды, находящимся между бислоями лецитина. Чем ниже содержание воды в жидком кристалле, тем уже будут водные каналы, по которым может двигаться молекула красителя, тем ниже будет скорость ее передвижения. Таким образом, скорость высвобождения водорастворимых веществ из обеих исследованных систем должна зависеть от содержания в них воды.

Было изучено влияние концентрации воды в образцах жидких кристаллов на скорость высвобождения красителя. На рисунке 3 представлены графики зависимости концентрации красителя от времени диализа для образцов с разной концентрацией воды.

На основе полученных данных по линейным участкам кинетических кривых была рассчитана скорость переноса вещества из жидкого кристалла. Показано, что скорость высвобождения водорастворимого красителя Родамина С из образцов жидкого кристалла в системе лецитин – масло авокадо – масло чайного дерева – вода существенно зависит от концентрации воды в образце: для образца с содержанием воды 30 мас.% она примерно в 2 раза выше, чем для образца с содержанием воды 15 мас.%.

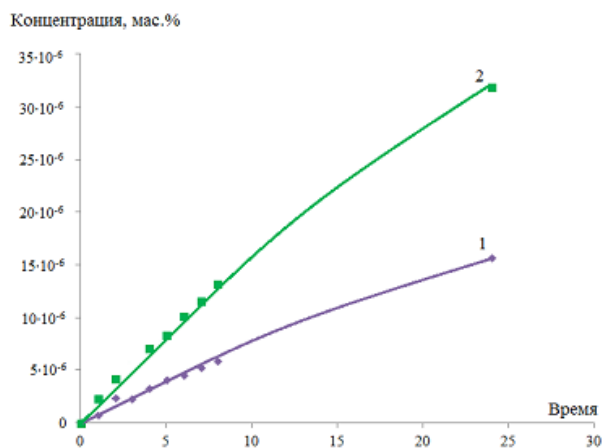


Рис. 3. Зависимость концентрации красителя от времени диализа для образцов с разной концентрацией воды: 1 – 15 мас.%, 2 – 30 мас.%.

Скорость переноса красителя из жидкого кристалла составила:

- для образца 1 (содержит 15 мас.% воды) – $1,06 \cdot 10^{-3}$ г / (м² · ч);

- для образца 2 (содержит 30 мас.% воды) – $1,88 \cdot 10^{-3}$ г / (м² · ч).

На рисунке 4 представлена микрофотографии образца жидкого кристалла спустя 7 часов после начала диализа.

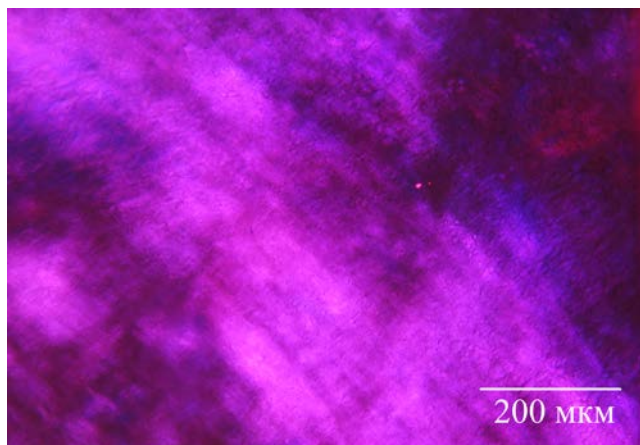


Рис.4. Состояние образца через 7 часов после начала диализа

Микрофотография показывает, что спустя 7 часов нахождения в принимающей среде (цитратный буферный раствор с $\text{pH} = 5,5$) образец не теряет ламеллярной жидкокристаллической структуры.

Использование методики диализа позволит оптимизировать состав жидкокристаллического

носителя, не прибегая к более трудоёмким экспериментам и опытам *in vivo*. Полученные данные позволят разрабатывать составы жидких кристаллов с более высокой скоростью высвобождения водорастворимых биологически активных веществ. Это позволит повысить эффективность лекарственного препарата на основе жидких кристаллов лецитина.

Список литературы

1. Мурашова Н.М., Трофимова Е.С., Юртов Е.В. Динамика научных публикаций по применению наночастиц и наноструктур для адресной доставки лекарственных веществ // Наноиндустрия. 2019. Т.12. № 1. С. 24-38.

2. Мурашова Н.М., Костюченко М.Ю., Бизюкова А.Н., Юртов Е.В. Жидкокристаллическая композиция для трансдермальной доставки биологически активных веществ. Патент RU № 2623210 (Россия) от 19.04.2016. Опубликовано 22.06.2017 Бюл. № 18.

УДК 544.77

Полякова А.С., Тюлягин П.Е., Мурашова Н.М.

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКОГО ПОЛИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЯ С ПОМОЩЬЮ ОБРАТНОЙ МИКРОЭМУЛЬСИИ, СОДЕРЖАЩЕЙ ФОСФОРНУЮ КИСЛОТУ

Полякова Анастасия Сергеевна, аспирант кафедры наноматериалов и нанотехнологии, e-mail: anast.polya@gmail.com;

Тюлягин Петр Егорович, магистрант 2 года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии, e-mail: sos687www@gmail.com;

Мурашова Наталья Михайловна, к.х.н., доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

В статье рассматривается применение микроэмульсий додецилсульфата натрия для химического полирования алюминия. Изучена кинетика химического полирования алюминиевой фольги обратной микроэмульсией, содержащей фосфорную кислоту.

Ключевые слова: обратная микроэмульсия, додецилсульфат натрия, химическое полирование, наноструктурированная среда.

KINETICS OF THE CHEMICAL POLISHING OF ALUMINUM WITH THE REVERSE MICROEMULSION CONTAINING PHOSPHORIC ACID

Polyakova A.S., Tyulagin P.E., Murashova N.M.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The subject of this paper is the application of sodium dodecylsulfate microemulsions for the chemical polishing of aluminum. Kinetics of the chemical polishing of aluminum foil with the reverse microemulsion containing phosphoric acid was studied.

Keywords: reverse microemulsion, sodium dodecylsulfate, chemical polishing, nanostructured media

Наноструктурированные жидкие среды, такие как обратные микроэмульсии, могут использоваться для разработки и усовершенствования технологических процессов, происходящих в системах «жидкость - твердая фаза». К таким процессам можно отнести извлечение металлов с помощью экстрагент-содержащих микроэмульсий [1,2], а также химическое полирование. Химическое полирование металлов – это способ снижения шероховатости поверхности с помощью реагентов, растворяющих металл. Часто для химического полирования применяют смеси концентрированных кислот с небольшим количеством воды. При этом результат полирования улучшается при наличии вязкого диффузионного слоя рядом с поверхностью металла, который способствует растворению выступов на поверхности и затрудняет доступ реагента к углублениям [3].

Микроэмульсии – термодинамически устойчивые изотропные дисперсии неполярной органической и водной фаз, стабилизированные поверхностно-активным веществом (веществами). Диаметр капель микроэмульсии составляет от нескольких нанометров до десятков нанометров. Микроэмульсию типа «вода в масле» (обратную микроэмульсию) можно использовать как носитель реагентов для химического полирования металлов [4, 5]. Если реагент будет локализован внутри капель микроэмульсии, то можно снизить его суммарную концентрацию в полирующей жидкости

(микроэмульсии), а также добиться лучшего эффекта полирования за счет диффузионных ограничений.

Целью данной работы было исследование кинетики химического полирования алюминиевой фольги с помощью обратных микроэмульсий в системе додецилсульфат натрия (ДСН) – бутанол-1 – керосин – водный раствор фосфорной кислоты.

Для химического полирования была выбрана микроэмульсия, для которой массовая доля керосина в смеси керосина и водной фазы составляла 0,6, а молярное соотношение бутанола-1 и ДСН S составляло 5. Методом титрования смеси, содержащей рассчитанные количества воды, бутанола-1 и ДСН, керосином при температуре 25°C было определено, что выбранная микроэмульсия способна включать до 5 моль/л H_3PO_4 в составе водной фазы. Гидродинамический диаметр капель микроэмульсии ДСН, измеренный методом динамического светорассеяния, составил $5,45 \pm 0,15$ нм.

Химическое полирование проводили в закрытом сосуде при температуре 80°C и при механическом перемешивании (150 об/мин). После полирования поверхность металла очищали от адсорбированных поверхностно-активных веществ последовательным и тщательным промыванием пластинок в эмульсии керосин – вода (1 мин), смеси этанол – бутанол-1 (1 мин), а затем в растворе HNO_3 с концентрацией 8 моль/л (5 сек). Результаты полирования сравнивали с контрольным образцом – пластинкой, последовательно промытой

в эмульсии керосин – вода (1 мин), смеси этанол – бутанол-1 (1 мин), а затем в растворе HNO_3 с концентрацией 8 моль/л (5 сек).

Поверхность металла до и после полирования микроэмульсией анализировали на микроинтерферометре МИИ-4. Исследуемый образец облучался красным монохроматическим светом с длиной волны 600 нм. Фотографическим методом получали профилограммы поверхности образца с базовой длиной измерения 0,35 мм. Для каждой профилограммы была определена средняя арифметическая шероховатость по стандарту ISO 4287-1:1984, по которой рассчитывали

средневзвешенное значение шероховатости по всей базовой длине измерения.

Была изучена кинетика процесса химического полирования алюминиевой фольги толщиной 100 мкм (начальная средняя шероховатость 209 нм) микроэмульсией в системе ДСН – бутанол-1 – керосин – водный раствор H_3PO_4 . Концентрация фосфорной кислоты в водной фазе микроэмульсии составила 0,7 моль/л. Для каждого момента времени получали интерферограммы поверхности и гистограммы распределения высот неровностей поверхности алюминиевой фольги (рис. 1).

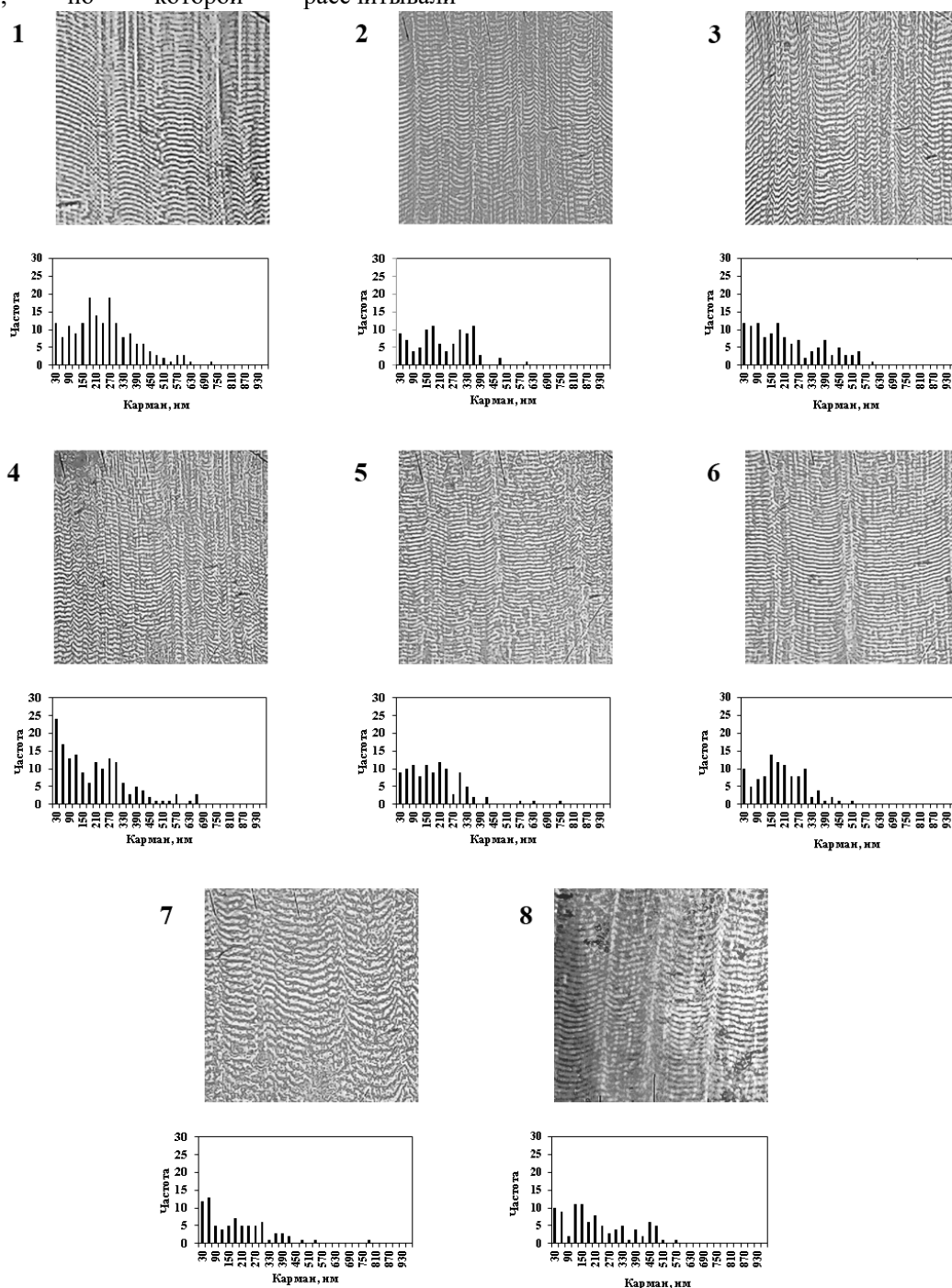


Рисунок 1. Интерферограммы поверхности и гистограммы распределения высот неровностей поверхности алюминиевой фольги в процессе химического полирования микроэмульсией в системе ДСН – бутанол-1 – керосин – водный раствор фосфорной кислоты. $\text{C}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,7$ моль/л водной фазы. Время полирования: 1 – 0 мин (контроль); 2 – 5 мин; 3 – 10 мин; 4 – 15 мин; 5 – 30 мин; 6 – 60 мин; 7 – 90 мин; 8 – 120 мин.

По полученным данным рассчитывали значения средней шероховатости поверхности R_a , средней высоты неровностей профиля по десяти точкам R_z , относительного сглаживания поверхности относительно начальной средней шероховатости ΔR_a , а также относительного сглаживания поверхности относительно средней высоты неровностей профиля по десяти точкам ΔR_z . Указанные параметры приведены в таблице 1, а на рис. 2 приведено графическое изображение зависимостей ΔR_a и ΔR_z от времени полирования.

Таблица 1. Характеристики поверхности алюминиевой фольги после полирования микроэмульсией в системе ДСН – бутанол-1 – керосин – водный раствор фосфорной кислоты

Время полирования, мин	R_a , нм	ΔR_a , %	R_z , нм	ΔR_z , %
0	209	0,0	625	0
5	205	1,9	537	14,1
10	202	3,3	496	20,6
15	175	16,3	496	20,6
30	172	17,7	554	11,4
60	175	16,3	575	8,0
90	183	12,4	620	0,8
120	210	-0,5	685	-9,6

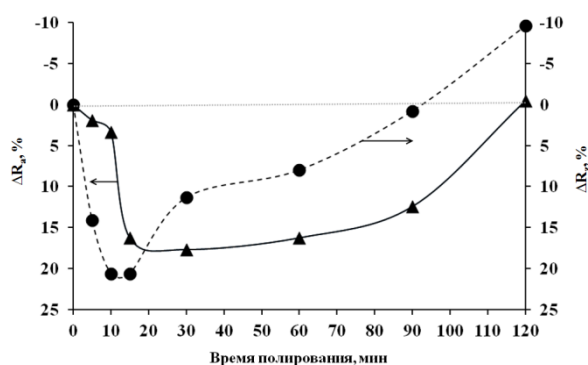


Рисунок 2. Зависимости относительного сглаживания поверхности относительно начальной средней шероховатости ΔR_a , а также относительного сглаживания поверхности относительно средней высоты неровностей профиля по десяти точкам ΔR_z алюминиевой фольги от времени полирования

Как видно из полученных данных, в первые 10 минут химического полирования микроэмульсией данного состава уменьшение наибольших высот неровности идёт значительно быстрее, чем всех остальных высот. С 10 по 15 минуту уменьшение наибольших высот резко останавливается, при этом начинает преобладать уменьшение других высот. Далее наибольшие высоты неровности увеличиваются, и после 90 минуты полирования они начинают превышать начальную высоту. С 15 по 60 минуту полирования увеличение наибольших высот нивелируется уменьшением всех остальных высот, а далее – уменьшение других высот становится незначительным, либо не происходит вовсе.

Полученные результаты являются основой для разработки составов микроэмульсий, пригодных для химического полирования металлов.

Список литературы

- Murashova N.M., Levchishin S.Yu., Yurtov E.V. Leaching of metals with microemulsions containing bis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid or tributylphosphate // Hydrometallurgy. – 2018. – V. 175. – P. 278-284.
- Юртов Е.В., Мурашова Н.М. Выщелачивание металлов экстрагент-содержащими микроэмульсиями // Химическая технология. – 2010. – № 8. – С. 479-483.
- Гриликес С.Я. Электрохимическое и химическое полирование: теория и практика. Влияние на свойства металлов. 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Машиностроение. Ленингр. отд-ние. – 1987. – 232 с.
- Huang Y.-J., Yates M. Z. Copper etching by water-in-oil microemulsions // Colloid and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2006. – № 281. – P. 215-220.
- Левчишин С.Ю., Краснова О.Г., Субчева Е.Н., Мурашова Н.М., Юртов Е.В. Изменение шероховатости поверхности никеля под действием микроэмульсии ди-(2-этилгексил)фосфата натрия, содержащей соляную кислоту // Успехи в химии и химической технологии. – 2014. – Т. 28, № 6. – С. 58-60.

УДК 544.773.3

Романова Ю.Н., Мусина Н.С., Марютина Т.А., Юртов Е.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИМПУЛЬСНОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА РАЗРУШЕНИЕ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Романова Юлия Николаевна, аспирант кафедры наноматериалов и нанотехнологии, e-mail: romanova-u@mail.ru; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Мусина Наталья Сергеевна, к.х.н., научный сотрудник лаборатории концентрирования;

Марютина Татьяна Анатольевна, д.х.н., главный научный сотрудник, заведующий лабораторией концентрирования;

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), Москва, Россия;

Юртов Евгений Васильевич, д.х.н., член-корр. РАН, профессор, заведующий кафедрой наноматериалов и нанотехнологии;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Исследовано влияние параметров переменного импульсного магнитного поля (индукция, частота, форма выходного напряжения, время воздействия) на эффективность разрушения водонефтяных эмульсий. Приведены экспериментальные данные, показывающие возможность отделения водной и нефтяной фаз с использованием проточной лабораторной установки, создающей переменное импульсное магнитное поле.

Ключевые слова: водонефтяная эмульсия, магнитное поле

INVESTIGATION OF EFFECT OF A PULSED MAGNETIC FIELD ON THE DEMULSIFICATION OF WATER-IN-OIL EMULSIONS

Romanova Yu.N., Maryutina T.A.*, Musina N.S.*, Yurtov E.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

* V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences (GEOKHI RAS), Moscow, Russia

The influence of the parameters of an alternating pulsed magnetic field (induction, frequency, shape of the output voltage, contact time) on the efficiency of demulsification of water-in-oil emulsions was studied. Experimental data showing the possibility of separating the water and oil phases using a flow laboratory system that creates an alternating pulsed magnetic field is presented.

Keywords: water-in-oil emulsion, magnetic field

Поиск эффективных способов разрушения устойчивых водонефтяных эмульсий, образующихся на стадии добычи нефти и в большинстве случаев относящихся к эмульсиям обратного типа (В/Н, вода в нефти) [1-3], является важной задачей для нефтедобывающей промышленности.

Основной причиной устойчивости эмульсий обратного типа является структурно-механический барьер или бронирующая оболочка – высоковязкий структурированный межфазный слой, образующийся вокруг глобул воды в результате адсорбции природных эмульгаторов, содержащихся в нефти [3]. Бронирующие оболочки могут содержать и механические примеси.

Зачастую на нефтепромысле для повышения нефтеотдачи пласта используются различные химические реагенты сложного состава, приводящие к образованию большого количества промежуточных эмульсионных слоев, которые не

расслаиваются без применения специальных способов.

Большое развитие за последние десятилетия получили исследования, связанные с нетрадиционными способами разрушения водонефтяных эмульсий, а именно, применение различной волновой обработки водонефтяных эмульсий – магнитной, электромагнитной, микроволновой, ультразвуковой и т.п. [4-6].

Целью настоящей работы являлось изучить влияние переменного импульсного магнитного поля на разрушение устойчивых водонефтяных эмульсий.

В качестве объектов исследования были взяты образцы водонефтяных эмульсий. Состав образцов водонефтяных эмульсий представлен в таблице 1.

Таблица 1. Состав водонефтяных эмульсий

Компонент	Содержание	
	Эмульсия № 1	Эмульсия № 2
Вода, % масс	54,0	37,5
Сульфид железа, мг/дм ³	3230	578
Механические примеси, % масс	1,35	0,64
Асфальтены, % масс	2,41	6,53
Смолы, % масс	6,92	10,42
Парафины, % масс	2,16	0,38

Для проведения экспериментальных исследований по разрушению образцов водонефтяных эмульсий использовали проточную лабораторную установку (рис. 1), которая включала в себя: источник питания, блок-преобразователь генератора, четырехполюсной индуктор с двумя обмотками, тефлоновую трубку диаметром 5 мм, перистальтический насос (Masterflex, США) для прокачивания эмульсии.



Рисунок 1. Фото проточной лабораторной установки для разрушения гель-содержащей водонефтяной эмульсии

Содержание воды в отделившейся нефтяной фазе определяли с помощью титратора Фишера «ЭКСПЕРТ-007М» с бипотенциметрической индикацией.

Эксперимент проводили следующим образом: с помощью перистальтического насоса эмульсия объемом 40-45 мл прокачивалась на лабораторной установке, подвергаясь воздействию переменного импульсного магнитного поля; в ходе исследований изучалось влияние различных параметров обработки (индукция - 0,1 и 0,2 Тл, частота переменного тока 25 и 100 Гц, форма выходного напряжения - синусоидальной и прямоугольной, время воздействия) на эффективность разрушения эмульсии; после эксперимента эмульсия, прошедшая обработку переменным импульсным магнитным полем, подвергалась центрифугированию для определения объема отделившейся воды. Время воздействия на исследуемые эмульсии рассчитывалось исходя из скорости их прокачивания через проточную систему: при скорости прокачивания 1 мл/мин время воздействия составило 0,5 минут, 3-х минутное воздействие достигалось шестикратным прокачиванием через систему.

В таблице 2 приведены результаты экспериментальных исследований по изучению влияния параметров переменного импульсного магнитного поля на эффективность разрушения водонефтяных эмульсий.

В результате проведенных экспериментальных исследований под действием импульсного магнитного поля, вследствие неоднородного поведения диамагнитных и парамагнитных компонентов, входящих в состав исследуемых эмульсий, происходит поляризация глобул воды и разрушение бронирующих оболочек. Помимо этого, сульфид железа, входящий в состав образцов эмульсий и являющийся ферромагнетиком, вследствие перемещения к источнику магнитного поля разрыхляет бронирующие оболочки, тем самым способствуя коалесценции.

Таблица 2. Влияние параметров переменного импульсного магнитного поля на отделение воды из образцов эмульсий

Наименование образца	Содержание воды в образце, % масс	Параметры волнового воздействия				Отделившаяся вода, % масс	Содержание воды в нефтяной фазе, % масс
		Индукция, Тл	Форма выходного напряжения	Частота, Гц	Время, мин		
Эмульсия № 1	54,0	0,2	Синусоидальная	100	0,5	42,6	11,4
					3	43,5	10,5
				25	0,5	38,5	15,5
					3	39,4	14,6
			Прямоугольная	100	0,5	36,0	18,0
					3	36,2	17,8
				25	0,5	35,4	18,6
					3	35,8	18,2
Эмульсия № 2	37,5	0,2	Синусоидальная	100	0,5	29,5	8,0
					3	30,0	7,5
				25	0,5	26,5	11,0
					3	27,1	10,4
			Прямоугольная	100	0,5	23,0	14,5
					3	23,7	13,8
				25	0,5	21,8	15,7
					3	22,5	15,0

Как видно из таблицы 2 параметры переменного импульсного магнитного поля влияют на эффективность разделения водной и нефтяной фаз. В результате обработки эмульсий № 1 и № 2 переменным импульсным магнитным полем с прямоугольной формой выходного напряжения степень отделения воды на 15 % ниже, чем при синусоидальной форме выходного напряжения. Магнитная обработка с частотой 100 Гц несколько увеличивает эффективность разделения фаз по сравнению с 25 Гц. Максимальная степень отделения воды для эмульсий № 1 и № 2 составила 79 % и была достигнута при следующих оптимальных параметрах воздействия: индукция – 0,2 Тл, частота – 100 Гц, форма выходного напряжения – синусоидальная, время воздействия – 3 мин. Представляется интересным изучить влияние времени обработки эмульсии на эффективность разделения фаз. Однако особенность конструкции используемой лабораторной установки лимитирует время обработки образца до 3 минут.

Таким образом, в результате проведенного исследования показана принципиальная возможность и перспективность использования импульсного магнитного поля для разрушения водонефтяных эмульсий. Исследования в данном направлении будут продолжены.

Список литературы

- Сахабутдинов Р.З., Губайдилин Ф.Р., Исмагилов И.Х., Космачева Т.Ф. Особенности формирования и разрушения водонефтяных эмульсий на поздней стадии разработки нефтяных месторождений. – М.: ОАО «ВНИИОЭНГ» – 2005. – 324 с.
- Ибрагимов Н.Г., Ишемгузина Е.И. Осложнения в нефтедобыче. – Уфа: ООО «Издательство научно-технической литературы «Монография» – 2003. – 302 с.
- Евдокимов И.Н. Структурные характеристики промышленных водонефтяных эмульсий. – М.: Издательский центр РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина – 2012. – 477 с.
- Romanova Y.N., Maryutina T.A., Musina N.S., Yurtov E.V., Spivakov B.Ya. Demulsification of water-in-oil emulsions by exposure to magnetic field // J. Pet. Sci. Eng. – 2019. Vol. 179. – P. 600–605.
- Martinez-Palou, R. Applications of Microwave for Breaking Petroleum Emulsions. Current Microwave Chemistry. – 2017. Vol. 4. № 4. – P. 276.
- Сахабутдинов Р.З. и др. Способ разрушения водонефтяной эмульсии с применением ультразвукового воздействия. Патент 2535793, Рос. Федерация, заявка №2013144334/04 заявл. 02.10.2013, опубл. 20.12.2014, Бюл. №35.

УДК 541.18

Рябов Д.Д., Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф.

СТРУКТУРА, ПЛОТНОСТЬ И ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФАТОВ ЛАНТАНОИДОВ

Рябов Дмитрий Дмитриевич, студент 3 курса химико-технологического факультета;

Голубина Елена Николаевна, д.х.н., и.о. профессора кафедры «Фундаментальная химия»;

Кизим Николай Федорович, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой «Фундаментальная химия»,
e-mail: nphk@mail.ru

Новомосковский институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Новомосковск, Россия

301665 Тульская область, г. Новомосковск, ул. Дружбы, д. 8.

В настоящей работе представлены данные по температуре плавления и плотности наноматериала на основе ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида. Показано влияние природы растворителя и редкоземельного элемента, а также начального состава системы на структуру и свойства наноматериала.

Ключевые слова: наноматериал, технология «снизу-вверх», температура плавления, плотность, размер кристаллита, редкоземельный элемент.

STRUCTURE, DENSITY AND MELT TEMPERATURE OF NANOMATERIALS BASED ON LANTHANIDES DI-(2-ETHYLHEXYL)PHOSPHATE

Ryabov D.D., Golubina E.N., Kizim N.F.

Novomoskovsk Institute of D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

This paper presents data on the melting point and density of a nanomaterial based on lanthanide di-(2-ethylhexyl) phosphate. The influence of the nature of the solvent and rare-earth element, as well as the initial composition of the system on the structure and properties of the nanomaterial, is shown.

Keywords: nanomaterial, bottom-up technology, melting point, density, crystallite size, rare-earth element.

Получение наночастиц и наноматериалов часто осуществляется путем проведения реакции в переходном слое системы двух несмешивающихся жидкостей [1-9]. Для этого в каждой из жидкостей растворяют реагент, который не растворим в другой жидкости. При приведении растворов в контакт в результате гетерофазной реакции образуется соединение малорастворимое в каждой жидкости и способное накапливаться в переходной области гетерогенной системы. Если подавить рост наночастиц, вводя в систему подходящий стабилизатор, например, ПАВ, то можно получить материал с частицами наноразмерного диапазона. В качестве ПАВ может быть использован экстракционный реагент, например, ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту (Д2ЭГФК), проявляющую поверхностную активность.

В данной работе представлены данные по структуре и свойствам материалов, на основе ди-(2-этилгексил)фосфатов лантаноидов, самопроизвольно формирующихся в переходном слое двух несмешивающихся жидкостей.

Объектом исследования являлась гетерогенная система водный раствор хлорида РЗЭ – раствор Д2ЭГФК в органическом растворителе (толуол, гептан, тетрахлорметан). Очистку ди-(2-

этилгексил)фосфорной кислоты (техн.) проводили методике, описанной в [10].

Эксперимент по получению и извлечению материала проводили следующим образом. В цилиндрическую стеклянную ячейку с площадью контакта фаз 6,07 см² помещали 8 мл водного раствора соли редкоземельного элемента (РЗЭ) или раствора ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты в тетрахлорметане. Затем осторожно по стенке ячейки приливали 2 мл раствора Д2ЭГФК в разбавителе (толуол, гептан) или водного раствора соли РЗЭ. С помощью металлической иглы материал на основе ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида извлекали из системы. Промывали сначала органическим растворителем, а затем водой и высушивали на воздухе.

Измерение плотности и температуры плавления материала на основе ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида проводили по известным методикам.

Для определения структуры материала межфазных образований регистрировали их рентгенограммы на дифрактометре ДРОН-3 с CuK_α-излучением и графитовым монохроматором на отраженном пучке. Размер кристаллита определяли по уравнению Селякова-Шеррера с поправками на монохроматичность и режим съемки; долю

кристалличности с помощью программы, входящей в комплектацию прибора.

ИК - спектры образцов материала межфазных образований Ln(III) регистрировали ИК – Фурье спектрофотометром ФСМ – 1201. Высушенный на воздухе материал межфазных образований растирали и прессовали в таблетку с бромидом калия.

Получение материала межфазных образований основано на протекании химической реакции между катионом РЗЭ и молекулами Д2ЭГФК. Образующийся ди-(2-этилгексил)фосфат лантаноида способен к коагуляции и в некоторой мере к полимеризации.

Анализ рентгенограмм материала на основе ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида показывает, что он является неоднородным, т.е. наблюдаются участки с конденсационной и аморфной структурой. Конденсационная структура состоит из линейных полимеров, в которых грани связаны между собой мостиковыми связями Ln-(O-P-O)₃-Ln.

В табл. 1 представлено влияние природы растворителя ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты и состава системы с Ho(III) на температуру плавления и плотность материала межфазных образований. Поскольку температуры начала и конца плавления различаются, то можно предположить, что в состав материала межфазных образований входит несколько солей и/или изменяется доля полимеров. Температуры плавления материала межфазных образований на основе РЗЭ иттриевой подгруппы выше, чем цериевой, что обусловлено более высокой долей кристалличности, что подтверждается данными РФА. Влияние уменьшения размера кристаллита на температуру плавления можно объяснить наличием поверхностного давления, действующего на материал. Это дополнительное давление, которое обратно пропорционально размеру частиц, приводит к увеличению энергии Гиббса и, как следствие, к уменьшению температуры плавления [15].

Таблица 1. Влияние природы растворителя на температуру плавления и плотность материала межфазных образований в системе 0,1 М водный раствор Ho(III) pH 5,3 / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в растворителе

Растворитель	Температура начала плавления, °С	Температура конца плавления, °С	Плотность ρ, г/см ³	Доля кристалличности, %	Размер кристаллита, нм
гексан	108 ± 0,5	110 ± 0,5	3,43 ± 0,12	29,8	16,2 ÷ 22,9
гептан	108 ± 0,5	115 ± 0,5	3,24 ± 0,09	25,8	21,5 ÷ 27,0
октан	108 ± 0,5	130 ± 1,0	2,54 ± 0,13	21,8	25,5 ÷ 26,0
нонан	108 ± 0,5	142,5 ± 1,0	2,25 ± 0,10	18,7	28,2 ÷ 33,3
декан	108 ± 0,5	158 ± 1,5	1,93 ± 0,12	13,3	37,6 ÷ 43,2
толуол	90 ± 0,5	94 ± 0,5	2,83 ± 0,09	23,2	21,0 ÷ 22,0
тетрахлорметан	103 ± 0,5	117 ± 0,5	2,26 ± 0,08	18,7	23,0 ÷ 25,3

Таблица 2. Влияние исходного состава системы на температуру плавления материала межфазных образований

C ⁰ (Ln(III)), моль/л	C ⁰ (Д2ЭГФК), моль/л	pH	Pr(III)			Er(III)		
			t _{пл} , °С			t _{пл} , °С		
			гептан	толуол	CCl ₄	гептан	толуол	CCl ₄
0,10	0,05	5,3	112 ± 1,0	92 ± 1,0	112 ± 1,0	115 ± 1,0	94 ± 1,0	117 ± 1,0
0,05	0,05	5,3	106 ± 1,0	83 ± 1,0	99 ± 1,0	110 ± 1,0	85 ± 1,0	103 ± 1,0
0,01	0,05	5,3	96 ± 1,0	76 ± 1,0	83 ± 1,0	100 ± 1,0	79 ± 1,0	87 ± 1,0
0,05	0,03	5,3	103 ± 1,0	77 ± 1,0	96 ± 1,0	107 ± 1,0	83 ± 1,0	100 ± 1,0
0,05	0,01	5,3	100 ± 1,0	71 ± 1,0	90 ± 1,0	104 ± 1,0	82 ± 1,0	96 ± 1,0
0,05	0,05	2,4	97 ± 1,0	72 ± 1,0	84 ± 1,0	103 ± 1,0	78 ± 1,0	86 ± 1,0

Изменение начальных условий проведения межфазного синтеза, а, следовательно, и формирования межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида, приводит к изменению температуры плавления извлеченного материала (табл. 2). ИК - спектры образцов материала межфазных образований показывает поглощение в области частот проявления OH⁻ групп, что указывает на присутствие в небольшом количестве основных солей ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида (при высоких pH) (рис.1).

Увеличение начальной концентрации РЗЭ, концентрации экстракционного реагента и кислотности водного раствора приводит к повышению температуры плавления, что обусловлено повышением доли кристалличности в составе материала межфазных образований (табл. 2).

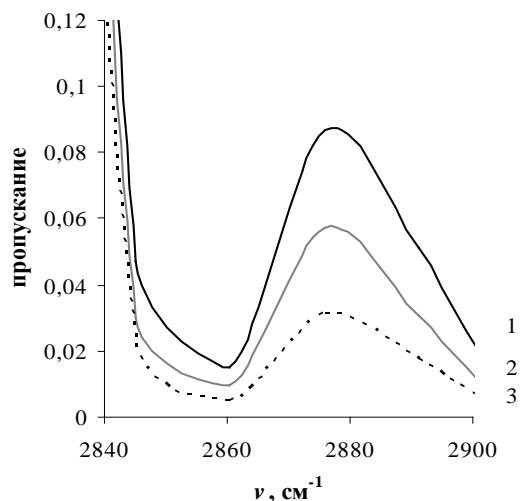


Рис.1. Фрагмент ИК-спектров материала межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)фосфата эрбия, синтезированных в системах 0,1 М (1), 0,05 М (2), 0,01 М (3) водный раствор хлорида эрбия pH 5,3 - 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане

Температуры плавления материала межфазных образований на основе Er(III) имеют более высокие значения, чем в случае межфазных образований на основе Pr(III), что также обусловлено более высокой долей кристалличности.

Таким образом, свойства материала, самопроизвольно формирующегося в переходной области гетерогенной системы жидкость/жидкость, зависят от состава системы, природы растворителя Д2ЭГФК и РЗЭ.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований проект 19-03-00194.

Список литературы

1. Golubina E.N., Kizim N.F., Sinyugina E.V., Chernyshev I.N. Self-assembled structure based on rare earth element salts in the interfacial layer of a liquid-

liquid system // Mendeleev Communication. -2018. - V.28, № 1. - P. 110-112.

2. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. Гидрофобные материалы на основе солей ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты // Журнал физической химии. - 2018. - Т. 92, № 3. - С. 457-461.

3. Diao Q., Li X., Diao M., Lee Y.-I., Liu H.-G. Fabricating highly catalytically active block copolymer/metal nanoparticle microstructures at the liquid / liquid interface // Journal of Colloid and Interface Science. - 2018. - Vol. 522. - P. 272-282.

4. Booth S.G., Dryfe R.A.W. Assembly of Nanoscale Objects at the Liquid / Liquid Interface // The Journal of Physical Chemistry C. - 2015. - Vol. 119. - P. 23295-23309.

5. Rao B.G., Mukherjee D., Reddy B.M. Chapter 1 – Novel approaches for preparation of nanoparticles // Nanostructures for Novel Therapy Synthesis, Characterization and Applications Micro and Nano Technologies. - 2017. - P. 1-36.

6. Amani P., Amani M., Ahmadi G., Mahian O., Wongwises S. A critical review on the use of nanoparticles in liquid-liquid extraction // Chemical Engineering Science. - 2018. - Vol. 183. - P.148-176.

7. Duan H., Wang D., Kurth D.G., Mohwald H. Directing Self-Assembly of Nanoparticles at Water / Oil Interfaces // Angewandte Chemie International Edition. - 2004. - Vol. 43. - P. 5639-5642.

8. Mao Z., Guo J., Bai S., Nguyen T.-L., Xia H., Huang Y., Mulvaney P., Wang D. Hydrogen-Bond-Selective Phase Transfer of Nanoparticles across Liquid / Gel Interfaces. Angewandte Chemie International Edition - 2009. - Vol. 48, № 27. - P. 4953-4956.

9. Руденко О.В., Коробов А.И., Коршак Б.А. и др. Самосборка ансамблей коллоидных частиц в акустическом поле // Российские нанотехнологии. - 2010. - Т. 5, № 7-8. С. 63-65.

10. McDowell WJ, Perdue PT, Case GN. Purification of di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. - 1976. Vol. 38, № 11. - P. 2127-2129.

УДК 546.723-31:544.774.4

Скорикова А.В., Кузнецова С.А., Кудряшов В.А., Шарапаев А.И., Юртов Е.В.

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА В ИНЕРТНОЙ МАТРИЦЕ, ОБРАЗОВАННОЙ МОНОДИСПЕРСНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Скорикова Анна Васильевна, обучающийся, кафедра наноматериалов и нанотехнологии

e-mail: skorikova.anya@yandex.ru;

Кузнецова Светлана Александровна, обучающийся, кафедра наноматериалов и нанотехнологии

e-mail: fleur96@mail.ru;

Кудряшов Виталий Александрович, обучающийся, кафедра наноматериалов и нанотехнологии

e-mail: snorlokhd@rambler.ru;

Шарапаев Александр Игоревич, ассистент, кафедра наноматериалов и нанотехнологии

e-mail: a.sharapaev@gmail.com;

Юртов Евгений Васильевич, заведующий кафедрой, профессор, кафедра наноматериалов и нанотехнологии

e-mail: nanomaterial@mail.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

Получены высокоупорядоченные матрицы диоксида кремния. Разложением нитрата железа (III) в порах такой матрицы получены смеси полиморфных модификаций оксида железа (III). Установлена связь между фазовым составом продукта термообработки и размером наночастиц диоксида кремния.

Ключевые слова: диоксид кремния, оксиды железа, коллоидный кристалл, темплатный синтез.

PREPARATION OF IRON OXIDES IN THE INERT MATRIX, FORMED BY MONODISPERSE SILICA NANOPARTICLES

Skorikova A.V., Kuznetsova S.A., Kudryashov V.A., Sharapaev A.I., Yurtov E.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Highly ordered silica matrices were obtained. By decomposition of iron (III) nitrate in the pores of such a matrix, mixtures of iron (III) oxide polymorphs were obtained. The relationship between the phase composition of the heat treatment product and the size of silica nanoparticles has been established.

Key words: silica, iron oxides, colloid crystal, template synthesis.

Наноструктурированные оксиды железа играют важную роль в химической технологии, электронике, оптике, магнитных системах [1]. Одним из основных направлений развития таких материалов является контроль характеристик их структурных элементов и управление их размерами. Для достижения указанных целей может быть использован темплатный синтез [2]. В случае наночастиц и наноструктур оксида железа (III) фазовый состав и как следствие функциональность получаемого материала будут существенно зависеть от размера элементов структуры [3]. Так при размере элементов менее 20 нм доминирует фаза γ -Fe₂O₃, размеры более 100 нм благоприятствуют образованию α -Fe₂O₃, промежуточные размеры приводят к образованию смеси различных модификаций [4].

В качестве материала темплата могут быть использованы различные органические и неорганические наночастицы – полиметилметакрилата, полистирола, оксидов титана и кремния и др. [2,5]. Особенное место среди занимают нано- и субмикрочастицы диоксида кремния (SiO₂), благодаря его инертности и высокой температуре плавления (~1700 °C). Монодисперсные сферы диоксида кремния подвержены самосборке, то есть самопроизвольному упорядочению в

плотноупакованные структуры, так называемые синтетические опалы. Такие свойства SiO₂ позволяют широко применять его как нанореактор для проведения высокотемпературных синтезов, а также как шаблон для создания материалов, наследующих его структурный порядок.

Для получения трехмерно-упорядоченных плёнок диоксида кремния, необходимо обеспечение высокой монодисперсности частиц. Существует несколько методов синтеза однородного SiO₂, преимущественно основанных на гидролизе и дальнейшей поликонденсации алкоксисиланов в водно-спиртовом растворе в присутствии щелочного катализатора. В настоящей работе в качестве прекурсора кремния использован тетраэтоксисилан, гидролиз проводился в смеси воды и изопропилового спирта.

Было изучено влияние различных параметров (гидродинамический режим, объем, концентрация реагентов, температура) на диаметр и распределение частиц по размерам. Полученные результаты согласуются с литературными данными [6]. При этом для уменьшения размера наночастиц в большинстве случаев необходимо уменьшение концентраций реагирующих веществ, что приводит к снижению скорости реакции и степени

превращения исходных веществ и не позволяет использовать данные параметры для контроля размера наночастиц. Единственным параметром, позволяющим контролируемо снижать размер наночастиц без увеличения продолжительности реакции, оказалась температура реакционной среды. Полученные данные показывают, что методика чувствительна для использования ее в целях производства материала с точно заданными характеристиками.

Для преодоления данных недостатков был рассмотрен другой подход к синтезу сфер SiO_2 – многостадийный метод Штобера, заключающийся в дорастивании ранее полученных наночастиц (затравок) до необходимого размера. Преимущество метода в достижении в последнем цикле роста большей монодисперсности частиц, а также осуществимость увеличения размера исходных частиц в два и более раз. Выявлена возможность контроля параметров и времени роста частиц. Результаты исследований могут быть полезны для дальнейших работ, где будет необходимо применение диоксида кремния в качестве матрицы или защитной оболочки.

Для снижения влияния рельефа подложки на характеристики получаемых плёнок диоксида кремния в данных сериях экспериментов вместо

чашек Петри использовалась полиэтиленовая пленка, натянутая на полиэтиленовую рамку круглого сечения. Диаметр подложки составлял 32 мм. При определении условий получения плёнки использовалась дисперсия наночастиц диоксида кремния со средним размером 117 нм. Было исследовано влияние концентрации диоксида кремния в диапазоне 2-8 г/л. Установлено что изменение концентрации не приводит к существенному изменению пленок, но позволяет сократить продолжительность высушивания.

Для исследования влияния состава растворителя были использованы водно-спиртовые дисперсии, с концентрацией воды от 25 до 50 % об. Данные дисперсии были получены разбавлением исходной дисперсии требуемым объемом воды. Установлено что введение воды в состав растворителя приводит к снижению однородности получаемых плёнок, что может объясняться повышением поверхностного натяжения раствора, значительной кривизной поверхности раствора при его высыхании и, как следствие этого, вытеснением содержащихся в растворе частиц к краям высыхающей капли. На рис. 1 показано оптическая микрофотография и результаты сканирующей электронной микроскопии пленки.

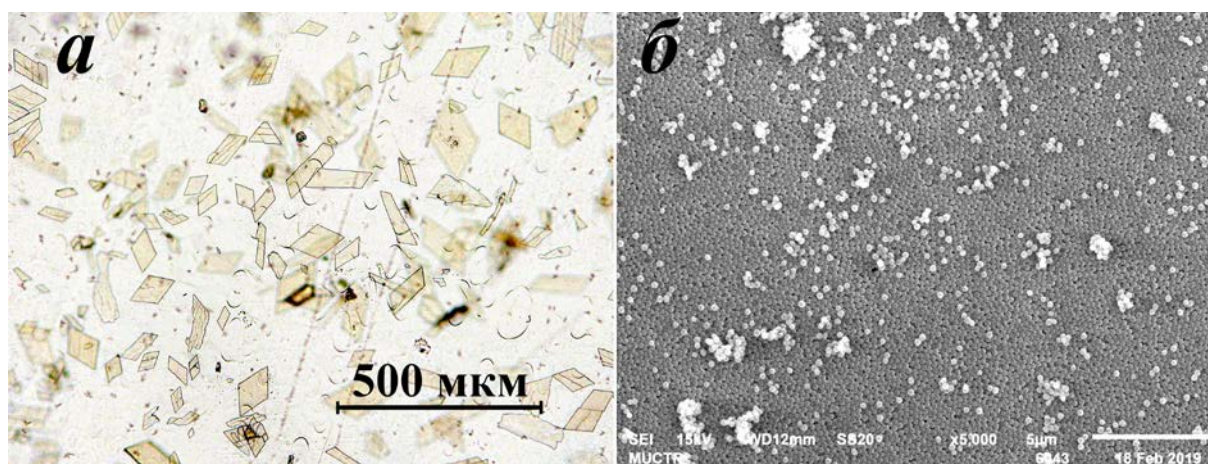


Рис. 1. Результаты оптической и сканирующей электронной микроскопии матрицы

При использовании количества дисперсии, достаточного для образования пленки со средней расчётной толщине пленки менее 10-15 мкм, образующаяся пленка обладает высокой макроскопической однородностью. Механическое разрушение такой плёнки приводит к образованию относительно правильных ромбических фрагментов с углами близкими к 60 и 120 °, что может являться следствием гексагональной симметрии плёнки, характерной для большинства коллоидных кристаллов (рис. 1а). Как видно на изображении, полученном методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 1б), пленки являются плотноупакованными, однако обладают большим количеством дефектов. Увеличение средней толщины выше 25 мкм приводит к формированию оптически неоднородных плёнок, содержащих многочисленные макроскопические дефекты. Механическое разрушение таких плёнок приводит к

образованию фрагментов произвольной формы. Таким образом для получения высокоупорядоченных плёнок предпочтительно использование высококонцентрированных дисперсий диоксида кремния, а также ограничение толщины получаемой плёнки на уровне 10-15 мкм.

Высушенные плёнки пропитывались раствором нитрата железа (III). Для пропитки был предложен способ с вакуумной фильтрацией избытка раствора нитрата железа. Такой способ позволил избежать осаждения соединений железа на поверхности пленок при сохранении высокой производительности процесса по сравнению в капиллярным пропитыванием матрицы. Пропитанные матрицы были высушены при 120 °C после чего прокаливались при 1000 °C в течение 4 часов.

В зависимости от размера наночастиц (сфер) диоксида кремния, образующих матрицу, изменялся

цвет и магнитная восприимчивость продукта прокаливания. Поскольку такие изменения могли быть связаны фазовым составом, прокалённые образцы были исследованы при помощи дифракции рентгеновских лучей (рис. 2).

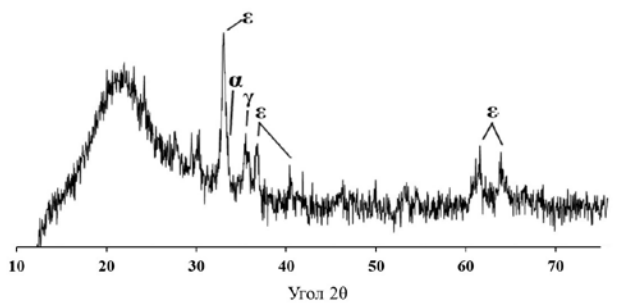


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма матрицы после термообработки

Как видно из приведённой на рис. 2 дифрактограммы, в образцах присутствует большое количество аморфной фазы, вероятно диоксида кремния. Также следует отметить наличие значительного количества шумов, связанных с наноразмерностью кристаллитов и их сильным разбавлением аморфной фазой. На дифрактограмме отчетливо видны рефлексы, соответствующие фазам различных модификаций оксида железа (III). Наиболее интенсивным является рефлекс, соответствующий плоскостям (122) ϵ - Fe_2O_3 и расположенный в области 32° (2θ). Наблюдается сильное наложение рефлексов α - и γ -модификаций, что, учитывая наличие шумов, сильно затрудняет проведение количественного фазового анализа. Оценка фазового состава приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Фазовый состав продуктов термообработки в зависимости от размера сфер, образующих матрицу

Средний размер сфер SiO_2 , нм	Фазовый состав, %		
	α - Fe_2O_3	γ - Fe_2O_3	ϵ - Fe_2O_3
72	15	32	53
80	15	16	69
100	15	9	76
120	19	15	66
140	24	9	67

Как видно из приведённых в таблице 1 данных, увеличение размера сфер, образующих матрицу

приводит к росту содержания α - Fe_2O_3 и снижению содержания γ - Fe_2O_3 . Максимальное содержание ϵ -модификации наблюдается при размере сфер равном 100 нм. Подобную зависимость можно объяснить увеличением размера пустот в плотной упаковке сфер, достигающем 40-80 нм. Следует учитывать, что заполнение пор происходит не полностью, при использовании 1 М раствора нитрата железа (III) объём наночастиц оксида железа в порах матрицы будет эквивалентен сферическим частицам диаметров 30-50 нм, что хорошо согласуется с известными из литературы областями стабильности ϵ - Fe_2O_3 . Предложенный подход может быть использован для получения наноструктурированных, в том числе опалоподобных, материалов на основе различных полиморфных модификаций оксида железа (III).

Исследования методом сканирующей электронной микроскопии выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева.

Список литературы

1. Наноструктурированные оксиды железа / Мурадова А.Г. [и др.]// Успехи в химии и химической технологии. – 2019. – Т. 33. – № 1. – С. 77-78.
2. Synthesis of three-dimensionally ordered macroporous LaFeO_3 with enhanced methanol gas sensing properties / Qin J. [и др.]// Sensors Actuators. – 2015. – Vol. 209. – P. 706–713.
3. Lee S., Xu H. Size-Dependent Phase Map and Phase Transformation Kinetics for Nanometric Iron (III) Oxides ($\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$ Pathway) // Journal of Physical Chemistry C. – 2016. – Vol. 120. – P. 13316–13322.
4. First Observation of Phase Transformation of All Four Fe_2O_3 Phases ($\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ -Phase) / Sakurai S. [и др.]// J. Am. Chem. Soc. – 2009. – Vol. 131. – № 51. – P. 18299–18303.
5. Получение металлокерамических мембран на основе порошка титана и диоксида титана / Новиков В.И. [и др.] // Химическая технология. – 2015. – Т. 16. – № 10. – С. 608-613.
6. Bogush G.H., Tracy M.A., Zukoski C.F. Preparation of Monodisperse Silica Particles: Control of size and mass fraction // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1988. – Vol. 104. – P. 95–106.

УДК 541.182

Степанова У.А., Аль-Майяхи Х., Мурадова А.Г., Юртов Е.В., Зайцев В.Б.

ПОЛУЧЕНИЕ ЭПОКСИПОЛИМЕРНОГО НАНОКОМПОЗИТА, СОДЕРЖАЩЕГО КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ CdSe

Степанова Ульяна Алексеевна, магистрантка кафедры наноматериалов и нанотехнологии, e-mail: uljana_stepanova@mail.ru;

Аль-Майяхи Хайдер Али Насер, аспирант кафедры наноматериалов и нанотехнологии, e-mail: gackwile@gmail.com;

Мурадова Айтан Галандар кызы, к.х.н., доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии, e-mail: aytanmuradova@gmail.com;

Юртов Евгений Васильевич, чл.-корр. РАН, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой наноматериалов и нанотехнологии, e-mail: nanomaterial@mail.ru

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Зайцев Владимир Борисович, к.ф.-м.н., доцент кафедры общей физики и молекулярной электроники, e-mail: vzaitsev@phys.msu.ru;

МГУ имени М.В. Ломоносова 119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 2, Физический Факультет

В данной работе разрабатывался эпоксиполимерный наноккомпозит на основе квантовых точек, который может использоваться для создания полимерных активных сред перестраиваемых лазеров. В ходе работы методом горячей инжекции были получены квантовые точки CdSe с размерами от 2,3 до 3,1 нм. Были исследованы фотолюминесцентные свойства наноккомпозита, полученного прямым введением квантовых точек в эпоксидную матрицу.

Ключевые слова: квантовые точки, люминесцентные материалы, полупроводниковые материалы

PREPARATION OF EPOXY POLYMER NANOCOMPOSITE CONTAINING CdSe QUANTUM DOTS

Stepanova U.A., Al-Mayyahi H., Muradova A.G., Yurtov E.V., Zaytsev V.B. *

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

In this work, we developed an epoxy-polymer nanocomposite based on quantum dots, which can be used to create polymer active media of tunable lasers. The CdSe quantum dots with sizes from 2.3 to 3.1 nm were obtained by hot injection. Photoluminescence was studied of the nanocomposite produced by direct injection of quantum dots into epoxy matrix.

Keywords: epoxy polymer nanocomposites, quantum dots, luminescent materials.

Наноккомпозиты на основе квантовых точек находят применение во многих отраслях науки и техники. В последнее время внимание исследователей привлекают наноккомпозиты на основе квантовых точек ZnS, CdS, CdSe, CdTe, которые обладают полупроводниковыми и люминесцентными свойствами, позволяющими использовать их в материалах для транзисторов, светодиодов, лазеров, солнечных батарей, люминесцентных меток и т.д.

Коллоидными квантовыми точками называют полупроводниковые нанокристаллы, размер которых находится в пределах от 1 до 20 нм, синтезированные жидкофазными методами [1].

Квантовые точки на основе халькогенидов кадмия – являются наиболее изученными и нашедшими широкое практическое применение. Диапазоны флуоресценции данной группы наночастиц покрывают весь видимый диапазон,

ближний ИК и УФ-области спектра в зависимости от размера частиц. Для реализации всего спектра положительных качеств КТ необходимо, во-первых, защитить наночастицы от химического воздействия окружающей среды; во-вторых, для достижения максимальной эффективности люминесценции, они должны быть изолированы друг от друга. Оба этих требования выполняются при внедрении КТ в полимерные матрицы и позволяют эффективно сочетать свойства органических и неорганических компонентов, обеспечивая тем самым новые свойства наноккомпозитных материалов. Важным моментом при создании наноккомпозитов на основе квантовых точек является выбор полимера, обеспечивающего сохранение оптических свойств КТ [2, 3].

Одним из актуальных направлений оптоэлектроники является создание полимерных активных сред перестраиваемых лазеров на основе

термореактивных полимеров, а именно, эпоксидных смол [4]. Термореактивные полимеры имеют ряд преимуществ по сравнению с термопластичными полимерами вследствие их большей твёрдости, высокого модуля упругости.

Получение эпоксиполимерного нанокompозита, содержащего квантовые точки с улучшенными характеристиками, такими как: эффективность преобразования, ресурс работы, КПД генерации лазерного излучения является актуальным задачами.

Целью данной работы было получение эпоксиполимерного нанокompозита на основе

квантовых точек CdSe и исследование его свойств.

Экспериментальная часть

В работе был проведён синтез квантовых точек CdSe методом горячей инъекции и получен эпоксиполимерный нанокompозит на их основе. Для получения квантовых точек CdSe отдельно готовили прекурсоры кадмия и селена, а затем с помощью инъекции вводили прекурсор селена в колбу, содержащую прекурсор кадмия при температуре 225 °С. В качестве прекурсоров использовали триоктилфосфин селенид ТОФ-Se и олеат кадмия, растворённые в октадецене. Реакции процесса синтеза приведены на рис. 1.

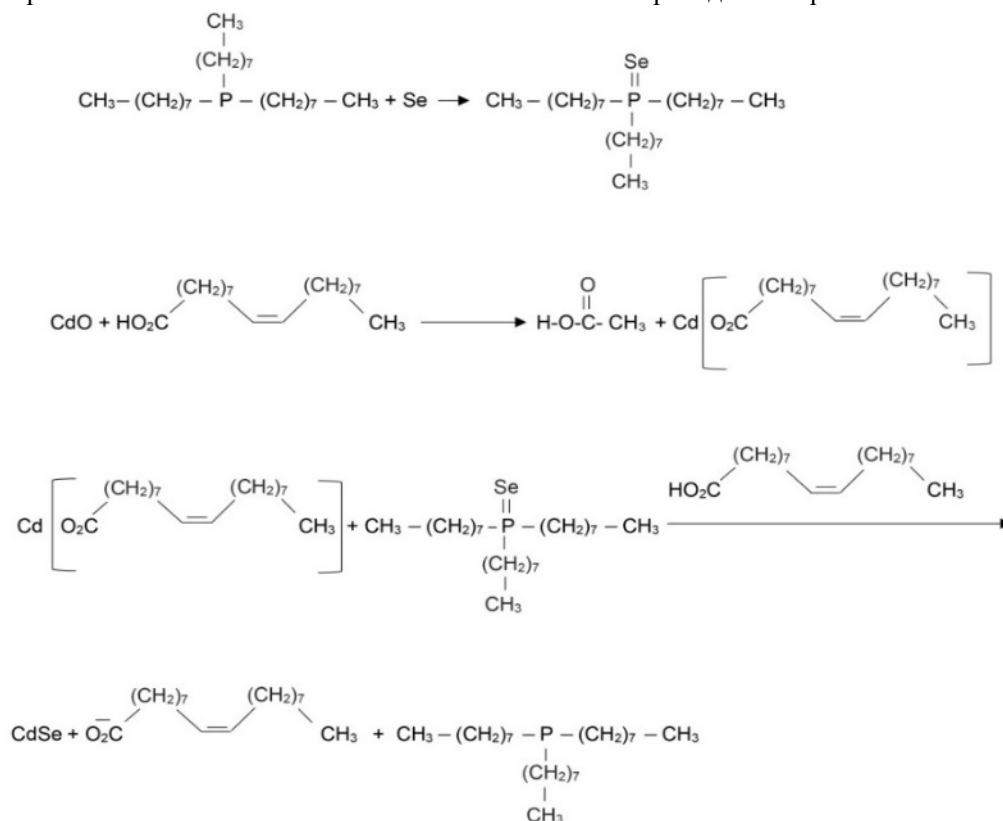


Рис. 1. Реакции синтеза квантовых точек CdSe

После инъектирования отбирали образцы через определенные промежутки времени для получения нанокристаллов различных размеров. Полученные квантовые точки использовались для создания композитного материала. Эпоксиполимерный нанокompозит был получен методом прямого введения квантовых точек CdSe в эпоксидную матрицу. Квантовые точки CdSe вводили в эпоксидную смолу в растворе гептана при механическом перемешивании верхнеприводной мешалкой. Выдерживали систему при температуре 100 °С и механическом перемешивании, для того чтобы гептан испарился и система стала однородной. Далее систему охлаждали до 35 – 40 °С и добавляли полиаминный отвердитель в соотношении смола : отвердитель, как 3,3 : 1. Эпоксиполимерный нанокompозит термостатировали при 55 °С в течение 20 минут, далее смесь заливали в форму, затем помещаем в вакуум на 15 мин для избавления от пузырьков. После чего плавно нагревали образец в муфельной

печи до достижения температуры 60 °С и выдерживаем в муфельной печи при 60 °С в течение 6 часов.

Спектры поглощения образцов снимались с использованием спектрофотометра Varian Cary 50, спектры фотолюминесценции снимались с использованием люминесцентного спектрометра Perkin Elmer LS 55.

Результаты и обсуждение

В данной работе при синтезе квантовых точек CdSe отбирали аликвоты через 30 сек, 1 мин, 2 мин, 3 мин от начала синтеза. Наблюдали изменение цвета от желтого до красного. Для синтезируемых образцов были получены спектры поглощения, определены размер и ширина запрещенной зоны.

Анализ спектров поглощения КТ в ультрафиолетовой и видимой области позволяет установить размеры частиц с использованием эмпирических уравнений. Размер квантовых точек можно определить по экситонному пику на спектре поглощения. С помощью эмпирического уравнения

$$D = (1,6122 \cdot 10^{-9}) \cdot \lambda^4 - (2,6575 \cdot 10^{-6}) \cdot \lambda^3 + (1,6242 \cdot 10^{-3}) \cdot \lambda^2 - 0,4277 \cdot \lambda + 41,57, \quad (1)$$

был определен средний размер полученных КТ.

Для исследования ширины запрещенной зоны полученных квантовых точек использовался метод Тауца. График зависимости поглощения от длины волны для коллоидных растворов квантовых точек в соответствии с уравнением Тауца $\alpha = \frac{\alpha_0(h\nu - E_g)}{h\nu}$ был перестроен в координатах $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$, коэффициент поглощения α был рассчитан из значения поглощения с учётом оптического пути в кварцевой кювете (1 см), показатель степени 2 был выбран исходя из того, что квантовые точки селенида кадмия содержат прямые разрешённые переходы. Полученные результаты занесли в таблицу 1.

Табл. 1. Результаты исследования КТ CdSe

Время синтеза	Эмпирический размер КТ	Ширина запрещенной зоны
30 сек	2,38 нм	2,8 эВ
1 мин	2,62 нм	2,67 эВ
2 мин	2,79 нм	2,28 эВ
3 мин	3,08 нм	1,82 эВ

С увеличением времени синтеза происходит увеличение среднего размера нанокристаллов с 2,38 до 3,08 нм и уменьшение ширины запрещенной зоны с 2,8 до 1,8 эВ. Для образцов, время синтеза которых составляло 30 сек и 3 мин, были получены спектры флуоресценции и спектры возбуждения флуоресценции. С увеличением размера КТ происходит смещение пиков фотолюминесценции в длинноволновую область спектра.

Флуоресценцию нанокомпозита, полученного методом прямого введения КТ в эпоксидную матрицу, как видно из рис. 2а, можно возбуждать облучением в широком диапазоне длин волн от 350 до 640 нм. Интенсивность флуоресценции меняется незначительно, при возбуждении от 370 до 600 нм. Не меняется положение максимума пика экситонной флуоресценции. Незначительно меняется форма спектра за счет изменения его длинноволнового крыла (рис. 2б). Введение использованных нами КТ в полимерную матрицу, в отличие от [3], практически не привело к росту длинноволновой полосы флуоресценции, связанной с поверхностными состояниями КТ. Видимо, использованная в настоящей работе методика позволяет надежно пассивировать поверхностные дефекты частиц.

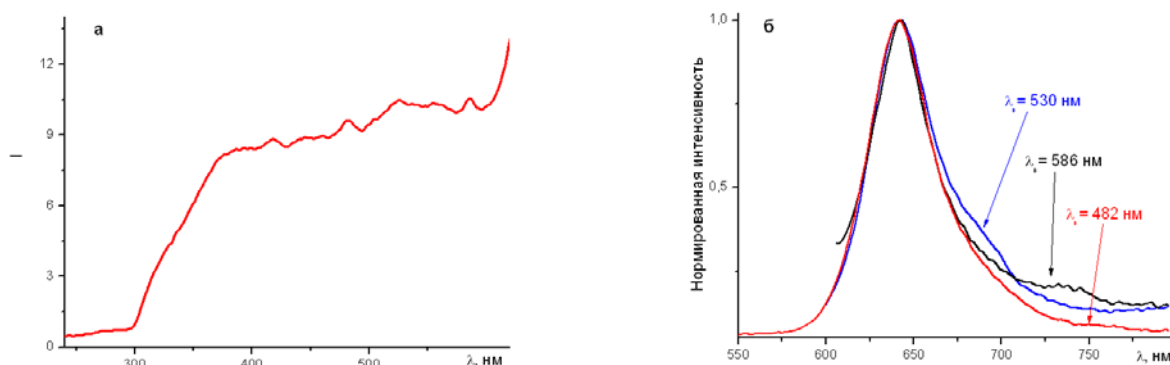


Рис. 2. (а) – спектр возбуждения флуоресценции нанокомпозита, (б) – спектры флуоресценции нанокомпозита при разной длине волны возбуждения $\lambda_{\text{в}}$

Список литературы

1. Наночастицы, наносистемы и их применение. Ч.1. Коллоидные квантовые точки / О. А. Александрова [и др.] ; под ред. О. А. Александровой, В. А. Мошников. – Уфа : Аэтерна, 2015.
2. Шамилов Р. Р., Галяметдинов Ю. Г. Композиты полиметилметакрилата на основе квантовых точек CdSe и CdSe/CdS, синтезированных в водно-этанольной среде / Р. Р. Шамилов, Ю. Г. Галяметдинов // Вестник

Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 15. – С. 322-324.

3. Елопов А.В. и др. Влияние полимера на спектр и кинетику фотолюминесценции квантовых точек селенида кадмия в аморфной и жидкокристаллической полимерных матрицах // Известия Российской Академии Наук. Серия Физическая. 2019. Т. 83, № 1. С. 41–45.

4. Kopylova T.N. et al. Phenalemine 512 Lasing in Thermosetting Polymers // Russ. Phys. J. 2017. Vol. 59, № 10. P. 1599–1603.

УДК 66.091.1

Сычев Н.Е., Зайцева М.П., Мурадова А.Г., Юртов Е.В., Зайцев В.Б.

ПОЛУЧЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ Fe₃O₄**Сычев Никита Евгеньевич**, магистр кафедры наноматериалов и нанотехнологии;**Зайцева Мария Павловна**, аспирант, ведущий инженер кафедры наноматериалов и нанотехнологии, e-mail: zaytseva.maria.1993@mail.ru**Мурадова Айтан Галандар кызы**, к.х.н., доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии, e-mail: aytanmuradova@gmail.com;**Юртов Евгений Васильевич**, чл.-корр. РАН, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой наноматериалов и нанотехнологии, e-mail: nanomaterial@mail.ru

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Зайцев Владимир Борисович, к.ф.-м.н., доцент кафедры общей физики и молекулярной электроники, e-mail: vzaitsev@phys.msu.ru;

МГУ имени М.В. Ломоносова 119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 2, Физический Факультет

Получены флуоресцентные композиционные наночастицы Fe₃O₄ с размером «ядра» от 10 до 110 нм и исследованы их спектрально-оптические характеристики. Предложен способ связывания наночастиц Fe₃O₄ с производным флуоресцеина (этиловый эфир – О – (2-(3-аминопропил) триметоксисилан этил) флуоресцеина) посредством предварительного модифицирования поверхности наночастиц диоксидом кремния.

Ключевые слова: наночастицы оксида железа, магнетит, флуоресцентные наночастицы

PREPARATION OF FLUORESCENT Fe₃O₄ NANOPARTICLES

Sychev N.E., Zaytseva M.P., Muradova A.G., Yurtov E.V., Zaitsev V.B.*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

Fluorescent composite Fe₃O₄ nanoparticles with a core size from 10 to 110 nm were obtained and their spectral-optical characteristics were investigated. A method of binding Fe₃O₄ nanoparticles with a fluorescein derivative (ethyl ether - O - (2- (3-aminopropyl) trimethoxysilane ethyl) fluorescein) is proposed by preliminary surface modification of the nanoparticles with silicon dioxide.

Keywords: iron oxide nanoparticles, magnetite, luminescent nanoparticles.

Введение

Флуоресцентные магнитные частицы находят широкое применение в различных областях. Суспензии с флуоресцентными магнитными микрочастицами, используют в качестве пенетрантов для магнитной дефектоскопии. Флуоресцентные наночастицы применяются в качестве меток для различного рода клеток (раковых, стволовых, и т.д.) [1-2].

Известны способы связывания частиц оксидов металлов с различными флуоресцентными красителями как путем физической адсорбции, так и хемосорбцией.

Существует большое разнообразие флуоресцентных красителей. Среди их разнообразия следует выделить доступный и дешевый краситель флуоресцеин. Флуоресцеин в чистом виде

используют для связывания с магнитными частицами путем физической адсорбции.

Разработка композиционных магнитных наночастиц химически связанных с производным флуоресцеина является актуальной задачей.

Целью данной работы является получение флуоресцентных композиционных магнитных наночастиц различной дисперсности и исследование их фотолюминесцентных свойств.

Экспериментальная часть

В работе были получены наночастицы оксидов железа с различной дисперсностью: от 10 до 110 нм [3, 4]. Рентгеноструктурные исследования полученных нанопорошков показали, что все образцы представляют собой однофазный Fe₃O₄.

На первом этапе была проведена реакция этерификации флуоресцеина [5]. Схема реакции представлена на рисунке 1.

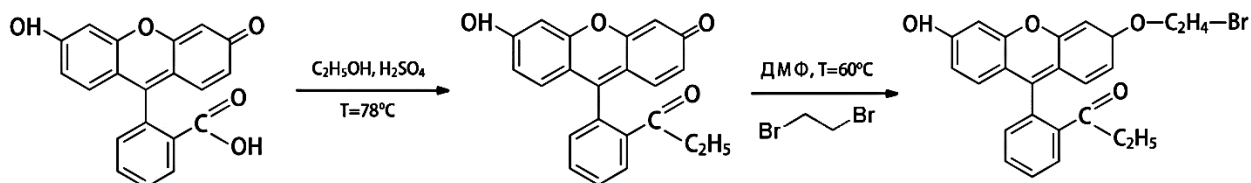


Рис. 1 Схема реакции получения этилового эфира – О – (2- бромэтил) флуоресцеина

Брали навеску флуоресцеина (10 ммоль, 3,32 г) и растворяли в этаноле. Добавляли по каплям концентрированную серную кислоту (2,5 мл). Полученную суспензию термостатировали при температуре 78°C в течение 14 часов. Далее суспензию охлаждали до комнатной температуры, добавляли 3 г льда и 10 г Na₂CO₃. Суспензию фильтровали, промывали водой и 2% раствором Na₂CO₃. Полученный осадок растворяли в 1% растворе уксусной кислоты, далее фильтровали, сушили при температуре 70°C, далее многократно перекристалizовывали и подвергали лиофильной сушке в течение 24 часов. На выходе получали оранжевые кристаллы, выход продукта составил 2 г.

На втором этапе проводили реакцию с этилбромидом. Для этого смесь этилбромид (1,15 мл, 13 ммоль), N,N-диметилформамида (ДМФ, 15 мл) и этилового эфира флуоресцеина (2,3 г) выдерживали при температуре 60 °C в течение 3 ч. Затем в систему добавляли насыщенный раствор NaCl для выделения осадка. Осадок фильтровали, промывали водой, 1% раствором KOH и высушивали. На выходе получили красно-оранжевые кристаллы.

ИК-спектр полученного соединения представлен на рисунке 2. Помимо пиков, характерных для флуоресцеина, наблюдается присутствие пиков с частотой 590 см⁻¹, что соответствует валентным колебаниям связи брома с углеродом ν(C-Br) и 1735 см⁻¹ -валентным колебаниям связи молекулы этилбромид с этиловым эфиром флуоресцеина ν(O-C).

На третьем этапе проводили модификацию флуоресцеина 3-аминопропилтриметоксисиланом (АПТМС).

Для этого брали этиловый эфир – О – (2- бромэтил) флуоресцеина (0,153 гр) смешивали с ацетонитрилом (6 мл) и 1,38гр АПТМС, при температуре 73-75 °C, в течение 2 часов. В систему добавляли 3 мл хлористого метилена, для выделения осадка. Полученный осадок несколько раз промывали водой, сушили при 70 °C до

полного удаления растворителя. Получали на выходе этиловый эфир – О – (2-(3-аминопропил) триметоксисилан этил) флуоресцеина (производное флуоресцеина).

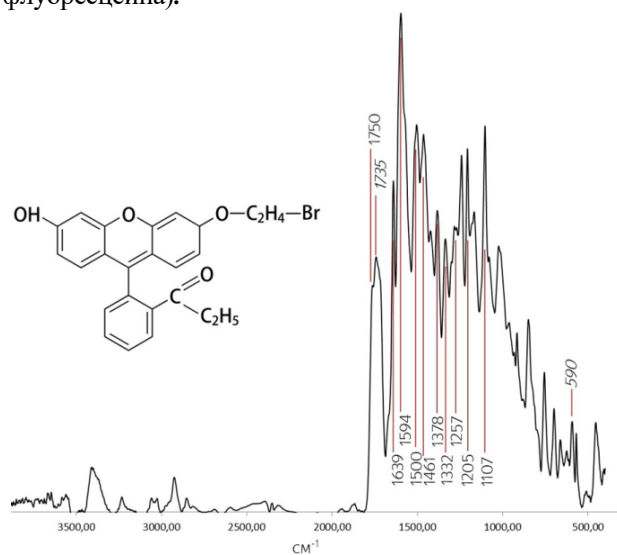


Рис. 2 ИК-спектр этилового эфира – О – (2- бромэтил) флуоресцеина

На последнем этапе осуществляли связывание производного флуоресцеина с поверхностью наночастиц оксидов железа различной дисперсности. Брали навеску наночастиц Fe₃O₄(20, 80 нм), заранее покрытых оболочкой SiO₂, (0.045г) и добавляли в бидистиллированную воду (7мл), подвергали ультразвуковому воздействию. После этого, к дисперсии добавляли NH₄OH (V=2мл) и изопропиловый спирт (89мл). Далее вводили ТЭОС (0,6мл), этиловый эфир – О – (2-(3-аминопропил) триметоксисилан этил) флуоресцеина (0,098 гр) подвергали перемешиванию на верхнеприводной мешалке (N=1000об/мин) в течение 24 часов. Полученные частицы отделяли центрифугированием, несколько раз промывали дистиллированной водой, после чего высушивали при температуре 70 °C.

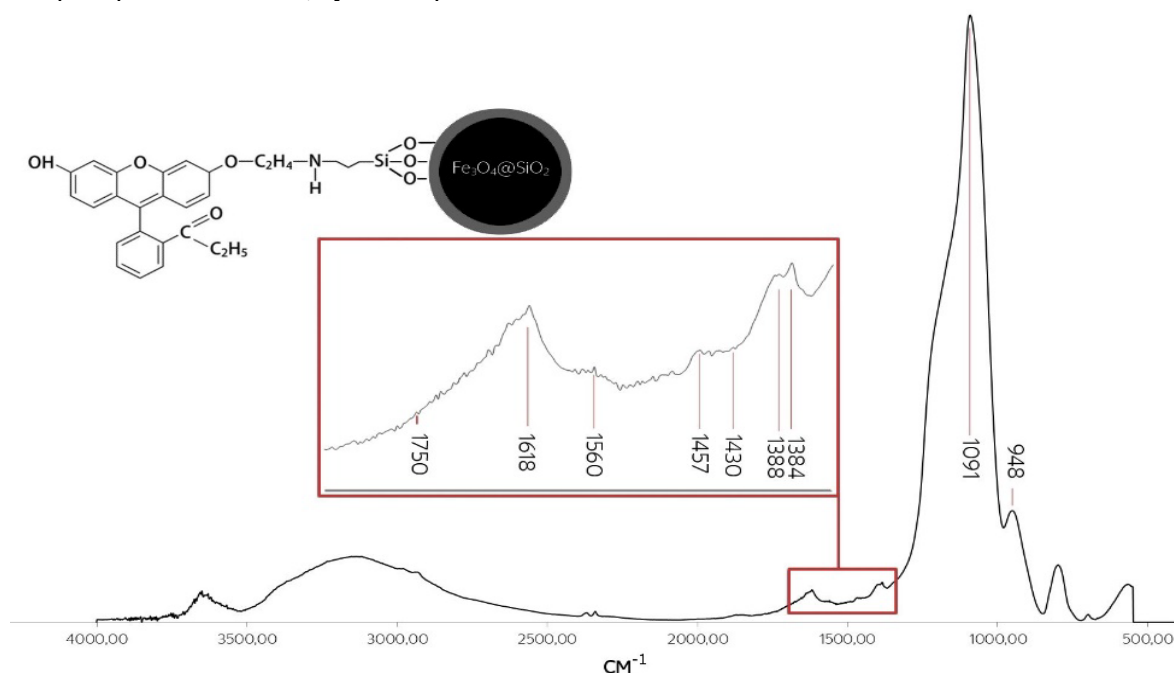


Рис. 3 ИК-спектр структур Fe₃O₄@SiO₂-этиловый эфир – О – (2-(3-аминопропил) триметоксисилан этил) флуоресцеина

ИК-спектр полученного соединения представлен на рисунке 3. Как видно из рисунка, в спектре присутствуют следующие пики: 1750 см^{-1} – характерное колебание С=О связей в сложных эфирах; $1618, 1430\text{ см}^{-1}$ – ножничные колебания N-H связей. Наличие полос в области $1630-1510\text{ см}^{-1}$, свидетельствует о взаимодействии ν_{CN} и ν_{CO} , и говорит об образовании вторичного амина; $1560-1457\text{ см}^{-1}$ – характерные колебания ароматического, ксантенового колец флуоресцеина; $1384, 1388\text{ см}^{-1}$ – валентные симметричные колебания $\nu_s(\text{C-O-O})$; $1091, 948\text{ см}^{-1}$ – Колебания мостиковых атомов кислорода в Si-O-Si и Si-O связях. Наличие представленных пиков на спектре, говорит об успешном образовании структуры, типа $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -этиловый эфир – О – (2-(3-аминопропил) триметоксисилан этил) флуоресцеина.

Были проведены исследования фотолюминесцентных свойств полученных соединений. Спектры фотолюминесценции снимались на спектрометре Perkin Elmer LS 55.

На рисунке 4 приведены спектры фотолюминесценции для образцов $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -этиловый эфир – О – (2-(3-аминопропил) триметоксисилан этил) флуоресцеина (размер ядра Fe_3O_4 23 и 80 нм). Как видно из рисунка, при возбуждении на длине волны 240 нм, наблюдается максимум флуоресценции в области 400 нм и более слабая флуоресценция в области 530 нм.

При одинаковом возбуждении на длине волны 400 – 500 нм суммарный квантовый выход этилового эфира – О – (2- бромэтил) флуоресцеина на частицах 23 нм сравним с тем, что получено на частицах 80 нм. Но на меньших по размеру частицах, как видно из спектра, значительная часть молекул красителя образует димеры с более длинноволновой полосой флуоресценции (рис.5).

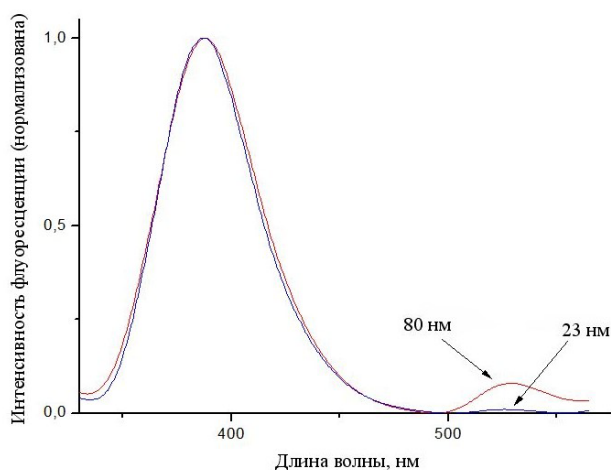


Рис. 4 Спектры фотолюминесценции для образцов $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -этиловый эфир – О – (2-(3-аминопропил) триметоксисилан этил) флуоресцеина (размер ядра 80 и 23 нм). Длина волны возбуждения 240 нм

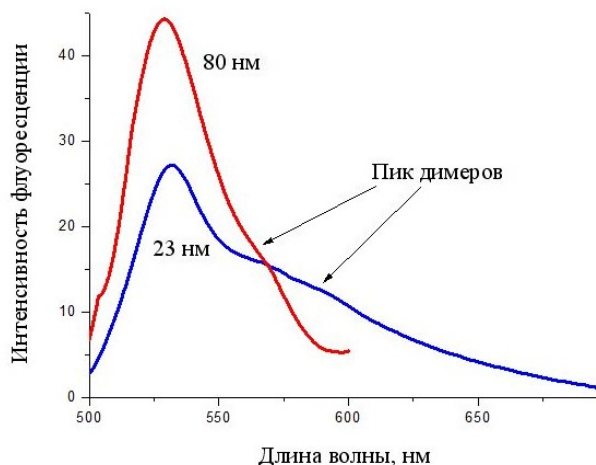


Рис. 5 Сравнение спектров фотолюминесценции для образцов $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ - этиловый эфир – О – (2-(3-аминопропил) триметоксисилан этил) флуоресцеина с разным размером ядра. Длина волны возбуждения 480 нм

При одинаковом возбуждении на длине волны 400 – 500 нм суммарный квантовый выход этилового эфира – О – (2- бромэтил) флуоресцеина на частицах 23 нм сравним с тем, что получено на частицах 80 нм. Но на меньших по размеру частицах, как видно из спектра, значительная часть молекул красителя образует димеры с более длинноволновой полосой флуоресценции (рис.5).

Список литературы

1. Peng Y. K. et al. Multifunctional silica-coated iron oxide nanoparticles: a facile four-in-one system for in situ study of neural stem cell harvesting //Faraday discussions. – 2015. – Vol. 175. – P. 13-26.
2. Yang H. et al. VCAM-1-targeted core/shell nanoparticles for selective adhesion and delivery to endothelial cells with lipopolysaccharide-induced inflammation under shear flow and cellular magnetic resonance imaging in vitro //International journal of nanomedicine. – 2013. – Vol. 8. – P. 1897.
3. Muradova A.G., Zaytseva M.P., Sharapaev A.I., Yurtov E.V. Influence of temperature and synthesis time on shape and size distribution of Fe_3O_4 nanoparticles obtained by ageing method // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2016. Vol. 509. P. 229-234.
4. M.P. Zaytseva, A.G. Muradova, A.I. Sharapaev, E.V. Yurtov, I. S. Grebennikov, A. G. Savchenko, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ Core Shell Nanostructures: Preparation and Characterization // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2018. Vol. 63, No. 12, P. 1684–1688.
5. X.-L. Du, H.-Sh. Zhang, Y.-H. Deng, H. Wang, Design and synthesis of a novel fluorescent reagent, 6-oxy-(ethylpiperazine)-9-(2-methoxycarbonyl) fluorescein, for carboxylic acids and its application in food samples using high-performance liquid chromatography // Journal of Chromatography A. 2008. Vol. 1178. P. 92–100.

УДК 678.06: 691.175.5/8

Хархуш А.А., Хоанг Т.Х., Сейткасымова А.А., Юртов Е.В.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ ОКСИДА МАГНИЯ НА ОГНЕ-И ТЕРМОСТОЙКОСТЬ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ

Хархуш Анмар Аднан, аспирант кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Хоанг Тхань Хай, аспирант кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Сейткасымова Алия Альбековна, магистрант 1 года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Юртов Евгений Васильевич, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой наноматериалов и нанотехнологии

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

В настоящей работе были получены огне- и термостойкие композиционные наноматериалы на основе полиэфирных смол. Установлено, что использование наночастиц MgO в качестве антипиренов способствует снижению скорости горения и увеличению образования коксового остатка наноматериала на основе полиэфирной смолы.

Ключевые слова: композиционные наноматериалы, антипирены, наночастицы оксида магния, наночастицы, горючесть, термостойкость.

THE EFFECT OF MAGNESIUM OXIDE CONCENTRATION ON THE FIRE RESISTANCE OF UNSATURATED POLYESTER RESIN

Harhoosh A.A., Hoang T.H., Seitkassymova A.A., Yurtov E.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Fire-and heat resistant composite nanomaterials based on polyester resins were obtained. It has been established that the use of MgO nanoparticles as flame retardants reduces the burning rate and increases the formation of the coke residue of the nanomaterial based on polyester resin

Keywords: composite composite nanomaterials, flame retardants, magnesium oxide nanoparticles, zinc borate nanoparticles, heat resistance.

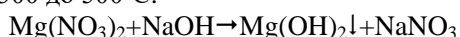
Полимерные композиционные материалы на основе ненасыщенных полиэфирных смол обладают такими особыми свойствами как высокая ударпрочность и химическая стойкость, но в то же самое время основными недостатками являются их низкая стойкость к открытому пламени и высоким температурам, а также в процессе горения выделяется большое количество токсичных продуктов [1]. Это является основным сдерживающим фактором их более широкомасштабного внедрения в области, предъявляющие высокие требования к показателям пожароопасности и горючести материалов.

Существует несколько основных подходов к снижению горючести полимерных материалов, наиболее эффективным из них является введение в состав композита замедлителей горения различной природы. Подбор состава и концентрации антипиренов является сложной задачей, решение которой осуществляется опытным путем и значительно зависит от материала и условий его эксплуатации. В настоящий момент в качестве антипиренов активно используются галогенсодержащие соединения. Они эффективно снижают горючесть полимерных материалов, но в процессе горения полимерных композиционных материалов, включающих галогенсодержащие

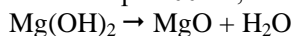
соединения, выделяются токсичные вещества [2]. На сегодняшний день в качестве замедлителей горения для ПЭС используют фосфор- и галогенсодержащие соединения, однако первые значительно ухудшают прозрачность композита, а вторые увеличивают токсичность изделия как в процессе эксплуатации, так и в процессе горения. Соединения металлов со средним диаметром частиц менее 100 нм позволят решить проблему горючести и токсичности ПЭС в одно и то же время.

Неорганические металлсодержащие вещества (соли, гидроксиды и оксиды металлов) снижают горючесть материала и не образуют токсичных веществ в процессе горения полимерного композита. Однако использование данных антипиренов имеет ряд ограничений. Прежде всего для достижения высоких огнестойких характеристик полимерного композиционного материала необходимо вводить большое количество наполнителя, более 40 мас.%. Это приводит к ухудшению технологических и физико-механических характеристик композиционных материалов. Перспективным направлением решения данной проблемы является создание полимерных материалов, содержащих наночастицы соединений металлов в качестве замедлителей горения и термической деструкции [3]. Влияние антипиренов на огнестойкость материалов

на основе НПЭС является сложным процессом, поэтому подбор анипиренов и создание композиционных материалов с их использованием является сложной задачей [4, 5]. Наноразмерные соединения магния применялись в качестве эффективных добавок, понижающих горючесть различных термопластов [6]. Их действие преимущественно основано на эффекте каталитической сшивки частей полимера, образующихся в ходе термической деструкции, и создании защитного барьера за счет большого количества коксообразующих агентов. В работе в качестве антипирена использовали наночастицы оксидов магния MgO. Наночастицы MgO получали методом осаждения из раствора с последующим отжигом образовавшегося осадка при температурах от 300 до 500°C.



Для этого готовили водные растворы $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией 0,1М и 0,4М NaOH, затем они нагревались до температуры 90°C. Далее с помощью перестальтического насоса добавляли раствор NaOH по каплям (5 мл/мин) в раствор нитрата магния при перемешивании. Затем осадок отделяли и сушили при 100°C, далее выдерживали в муфельной печи в течение 2 ч при 400 °С, в соответствии с реакцией:



В результате были образованы наночастицы MgO. С помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) было установлено, что средний размер наночастиц MgO равен 60 ± 5 нм (рис.1).

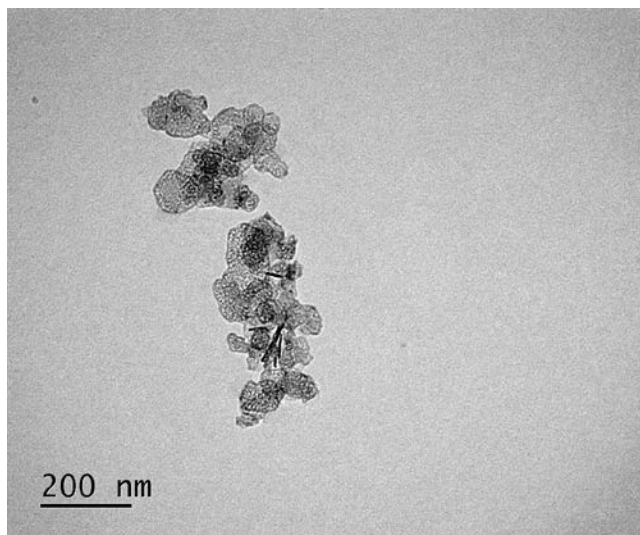


Рисунок 1. ПЭМ-изображение наночастиц MgO

В процессе получения композиционных наноматериалов на основе полиэфирных смол для обеспечения высоких эксплуатационных, термо- и огнестойких характеристик материала необходимо равномерное распределение антипирена (наночастиц оксидов) в матрице полимера [7].

При получении нанокомпозитов на основе ПЭС наночастицы оксида магния добавляли в различных концентрациях к полимеру, затем смесь подвергали воздействию ультразвука в течение 15 минут. Далее образцы получали с использованием инициатора и

ускорителя отверждения, перемешивая при 400 об/мин и температуре 60°C в течение 4 часов. На рис.2 показаны образцы наноматериалов на основе полиэфирной смолы, содержащие 1, 3, 5, 7 мас.% наночастиц MgO.



Рис. 2. Образцы материалов на основе полиэфирной смолы с концентрациями наночастиц MgO 1, 3, 5, 7 мас.%

В работе исследовали влияние наночастиц оксида магния в различных концентрациях на огне- и термостойкие характеристики композиционных наноматериалов на основе полиэфирной смолы. Оценивали теплостойкость, степень карбонизации, скорость горения и другие характеристики. В таблице 1 приведены результаты исследования скорости горения композиционных наноматериалов на основе полиэфирной смолы. Установлено, что наибольшее влияние на уменьшение скорости горения и увеличение количества карбонизированного остатка оказывают наночастицы MgO в концентрациях 1, 3, 5, 7 мас.%, соответственно.

Таблица 1. Исследование скорости горения полученных композиционных материалов

№	Состав образцов	Скорость распространения пламени (мм/ с)
1	ПЭС	0,5
2	ПЭС+ 1% MgO	0,16
3	ПЭС+ 3% MgO	0,12
4	ПЭС+ 5% MgO	0,11
5	ПЭС+ 7% MgO	0,12

На рисунке 3 приведены результаты исследования карбонизированного остатка в абсолютных значениях коксового числа (КЧ) композиционных наноматериалов на основе ПЭС. Из полученных данных следует, что использование ПЭС с 5 мас.% MgO увеличивает КЧ до 59%. Увеличение КЧ, следовательно повышение термостойкости материала, наблюдались для всех композиционных материалов, содержащих наночастицы MgO в качестве антипиренов.

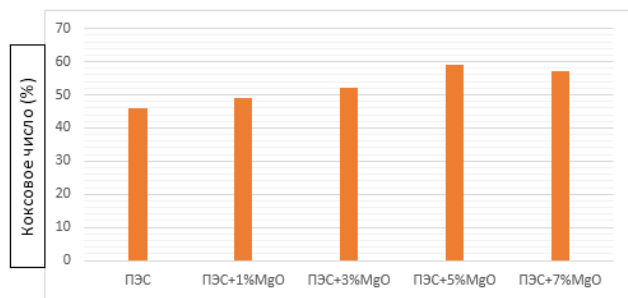


Рис. 3. Значение величины КЧ для композиционных наноматериалов на основе ПЭС

По полученным в работе результатам, можно сделать вывод о том, что наибольшее увеличение огне- и термостойкости достигается при содержании в ПЭС наночастиц оксида магния 5 мас. %.

Список литературы

1. Sertsova A.A., Marakulin S.I., Yurtov E.V. Metal compound nanoparticles: Flame retardants for polymer composites // Russian Journal of General Chemistry. 2017. V. 87, N.6, P.1395-1402.
2. Aznar-Aleman O., Aminot Y., Vilà-Cano J., Köck-Schulmeyer M. Halogenated and organophosphorus flame retardants in European aquaculture samples

//Science of The Total Environment. — 2018. — Vol.612. – P.492-500.

3. Taguet A., Cassagnau P., Lopez-Cuesta J.-M. Structuration, selective dispersion and compatibilizing effect of (nano)fillers in polymer blends // Progress in Polymer Science, Vol. 39, 2014, p. 1526-1563.
4. Sertsova A.A., Marakulin S.I., Yurtov E.V. Metal compound nanoparticles: Flame retardants for polymer composites // Russian Journal of General Chemistry. 2017. V. 87, N.6, P.1395-1402.
5. Sousa S.P.B., Ribeiro M.C.S., Novoa P.R.O., Pereira C.M., Ferreira A.J.M. Mechanical behaviour assessment of unsaturated polyester polymer mortars filled with nano-sized Al_2O_3 and ZrO_2 particles. Ciencia & Tecnologia dos Materiais Vol. 29. Issue 1. 2017. P.167-171.
6. Jeon IY, Baek JB. Nanocomposites derived from polymers and inorganic nanoparticles. Materials 2010;3:3654–74.
7. Сербин С.А., Маракулин С.И., Серцова А.А., Юртов Е.В. Влияние типов замедлителей горения на горючесть и оптические свойства полиметилметакрилата // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том 29, № 6. РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. С. 130-132.

УДК 544.35+539.21

Широких С.А., Загоскин П.С., Вайнерман Е.С., Королёва М.Ю.

БИОРАЗЛАГАЕМЫЙ ПОРИСТЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ СОРБЦИИ НЕФТЕПРОДУКТОВ С ПОВЕРХНОСТИ ВОДЫ**Широких Сергей Александрович**¹, магистрант 2 года кафедры наноматериалов и нанотехнологии, e-mail: serega-teo@mail.ru**Загоскин Павел Станиславович**¹, студент 2 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии,**Вайнерман Ефим Семенович**², д.х.н., в.н.с., НИИ детского питания,**Королёва Марина Юрьевна**¹, д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047 Москва, Миусская пл., д. 9

² Научно-исследовательский институт детского питания, филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра питания, биотехнологии и безопасности пищи, 143500, Московская область, г. Истра, ул. Московская, д. 48

В выполненной работе были исследованы скорость сорбции в начальный период времени и сорбционная ёмкость пористого материала из сшитого коллагена при сорбции трансмиссионного масла и бидистиллированной воды. Установлено, что скорость сорбции трансмиссионного масла в начальный период времени, а также сорбционная ёмкость масла, выше, чем воды ($0,40 \pm 0,03$ и $0,03 \pm 0,01$ кг/(м²·с); $15,1 \pm 0,5$ и $8,8 \pm 0,5$ г/г соответственно). Сделан вывод об эффективности данного материала при использовании его в качестве сорбента нефтепродуктов с поверхности воды.

Ключевые слова: пористый сорбент, скорость сорбции, сорбция нефтепродуктов, сшитый коллаген**BIODEGRADABLE POROUS MATERIAL FOR OIL SORPTION FROM WATER SURFACE**

Shirokikh S.A., Zagoskin P.S., Vainerman E.S., Koroleva M.Yu.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

In this work, the sorption rate in the initial period of time and the sorption capacity of porous material from cross-linked collagen were studied during sorption of transmission oil and bidistilled water. It was established that the sorption rate of transmission oil in the initial period of time, as well as the sorption capacity of oil, is higher than that of water (0.40 ± 0.03 and 0.03 ± 0.01 kg/(m²·s); 15.1 ± 0.5 and 8.8 ± 0.5 g/g, respectively). The conclusion is made about the effectiveness of this material when used as a sorbent for oil products from the water surface.

Keywords: porous sorbent, sorption rate, oil sorption, cross-linked collagen

Одной из основных проблем, связанных с ликвидацией аварийных разливов нефтепродуктов является образование тонких нефтяных плёнок. Для их эффективного удаления предпочтительно использовать сорбционный метод, позволяющий полностью удалить подобные плёнки, а также использовать нефтепродукт после десорбции. В качестве эффективных сорбентов нефтепродуктов могут быть использованы высокопористые материалы различной природы, например, высокопористые полимерные материалы. Их структурой и, следовательно, сорбционными свойствами можно управлять в процессе их получения, они обладают естественной гидрофобностью матрицы, высокой сорбционной ёмкостью по нефтепродуктам [1-3].

В качестве сорбентов нефтепродуктов предпочтительно использовать биоразлагаемые материалы, например, пористые материалы из сшитого коллагена [4].

В выполненной работе были исследованы сорбционные свойства пористого материала из сшитого коллагена при сорбции нефтепродукта и воды. Коллаген был выделен из предварительно очищенной шкуры крупного рогатого скота. Сшитый коллаген был получен по методике, описанной в патенте [5].

Структуру пористого материала из сшитого коллагена изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6510LV, JOEL. На рисунке 1 представлена микрофотография полученного пористого материала.

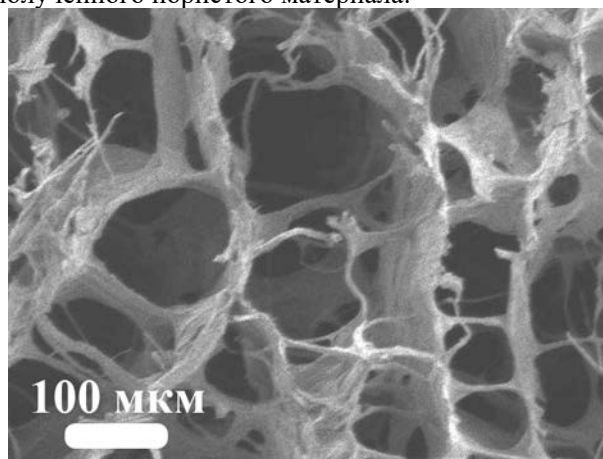


Рис. 1. Структура высокопористого материала из сшитого коллагена

По полученным микроизображениям строилась зависимость распределения пор пористого материала по размерам, а также определялся средний размер пор материала, который составил 63 ± 5 мкм (рисунок 2).

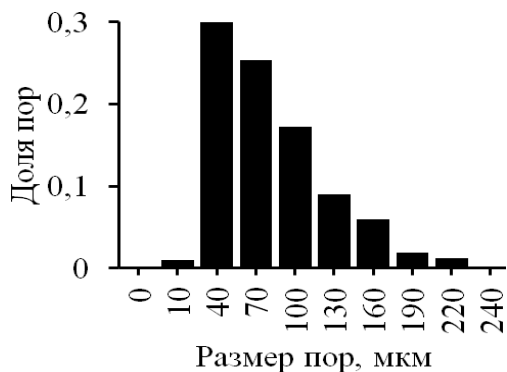


Рис. 2. Зависимость распределения пор сорбента из сшитого коллагена по размерам

Эффективный сорбент, использующийся для удаления тонких нефтяных плёнок с поверхности воды, должен быстрее и в больших количествах сорбировать нефтепродукт, чем воду. Поэтому, сорбционные свойства полученного материала исследовали при сорбции трансмиссионного масла, взятого в качестве нефтепродукта, и бидистиллированной воды.

Полученные образцы перед проведением процесса сорбции взвешивались, также определялись линейные размеры каждого образца.

После измерений массы и размеров образец опускался на поверхность нефтепродукта, при помощи секундомера определялось время контакта образца с нефтепродуктом. Через определённые промежутки времени образец извлекался из объёма нефтепродукта и взвешивался, при этом визуально контролировалось состояние образца, а также отсутствие вытекающего нефтепродукта из объёма сорбента после его извлечения. Таким образом, рассчитывались кинетические кривые сорбции, то есть зависимости количества поглощённого нефтепродукта от времени определённой массой или определённым объёмом сорбента, по которым и определялась предельная сорбционная ёмкость и скорость сорбции.

Сорбционная ёмкость рассчитывалась по формуле $Q = (m_0 - m_1)/m_0$, где Q – сорбционная ёмкость в определённый момент времени, кг/кг, m_0 – масса сухого образца, кг, m_1 – масса образца с поглощённой жидкостью в определённый момент времени, кг.

Скорость сорбции в начальный период времени рассчитывалась следующим образом: $v = m_{ж}/(\tau \cdot S)$, где v – скорость сорбции в начальный период времени, кг/(с·м²), $m_{ж}$ – масса поглощённой жидкости за начальный период времени, кг, τ – начальный период времени сорбции, с, S – площадь поверхности сорбента, находящаяся в контакте с сорбатом в начальный момент времени.

Полученные кинетические кривые сорбции жидкостей представлены на рисунке 3.

Из полученных данных видно, что равновесное значение сорбционной ёмкости по трансмиссионному маслу достигается приблизительно за 40 секунд. Достичь предельного значения ёмкости по воде не удалось через 7 суток.

Для сравнения сорбционных свойств при сорбции воды и трансмиссионного масла использовались два основных параметра: сорбционная ёмкость, равная

количеству поглощённой жидкости за 3 мин, и скорость сорбции в начальный период времени, рассчитанная по начальным участкам кинетических кривых. Полученные данные представлены в таблице 1.

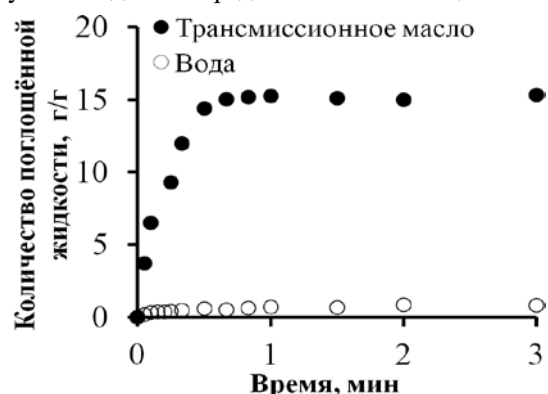


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции жидкостей пористым материалом из сшитого коллагена

Таблица 1. Сорбционные свойства пористого материала из сшитого коллагена

Жидкость	Сорбционная ёмкость, г/г	Скорость сорбции в начальный период времени кг/(с·м ²)
Вода	8,8 ± 0,5	0,03 ± 0,01
Трансмиссионное масло	15,1 ± 0,5	0,40 ± 0,03

Из полученных данных видно, что скорость сорбции в начальный период времени и сорбционная ёмкость трансмиссионного масла превышает соответствующие параметры для воды. Таким образом, можно сделать вывод, что пористый материал из сшитого коллагена является эффективным сорбентом нефтепродуктов с поверхности воды.

Список литературы

- Щербаков В. А., Хасанова Л. Х., Салатова Ю. А., Королёва М. Ю. Изучение сорбционных свойств высокопористого поли(стирол-дивинилбензола), полученного на основе обратной высококонцентрированной эмульсии // Успехи в химии и химической технологии. — 2016. — Т. 30, № 12. — С. 40-42
- Королева М. Ю., Щербаков В.А., Хасанова Л.Х., Ракитин А.И., Широких С.А., Юртов Е.В. Устойчивость обратных высококонцентрированных эмульсий и структура высокопористого полистирола, полученного на их основе // Коллоидный ж. — 2018. — Т. 80. — №. 3. — С. 290-299.
- Koroleva M.Yu., Shirokikh S.A., Khasanova L.Kh., Babusenko E.S., Yurtov E.V. Highly porous polymeric sponges for oil sorption // Mendelev Communications. — 2019. — Vol. 29. — P. 176-17
- Dai G., Zhang Z., Du W., Li Z., Gao W., Li L. Conversion of skin collagen fibrous material waste to an oil sorbent with pH-responsive switchable wettability for high-efficiency separation of oil/water emulsions // J. Cleaner Production. — 2019. — Vol. 226. — P. 18-27.
- Vainerman E. S., Portnaya I. B. Porous polymer material and process for production thereof: Pat. 5494939 USA. — 1996.

УДК 544.77

Шулаев С.В., Мурашова Н.М.

НАНОКОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ ЛЕЦИТИНА И СУБМИКРОННЫХ ЧАСТИЦ ОКСИДА МЕДИ (II)

Шулаев Сергей Валерьевич, аспирант кафедры наноматериалов и нанотехнологии, e-mail: shulaev_sv@mail.ru;
Мурашова Наталья Михайловна, к.х.н., доцент, преподаватель кафедры наноматериалов и нанотехнологий, e-mail: namur_home@mail.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

В ходе работы была проанализирована патентная информация по применению наночастиц меди и оксида меди в составе ранозаживляющих композиций. Была разработана методика получения нанокompозита на основе жидких кристаллов лецитина и субмикронных частиц оксида меди (II), а также исследованы реологические свойства полученных образцов.

Ключевые слова: оксид меди (II), лецитин, жидкие кристаллы, нанокompозит.

NANOCOMPOSITE BASED ON LECITHIN LIQUID CRYSTALS AND SUBMICRON PARTICLES OF COPPER (II) OXIDE

Shulaev S.V., Murashova N.M.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

In this work, patent information on the use of copper and copper oxide nanoparticles in the wound healing compositions was analyzed. A method for producing of nanocomposite based on liquid crystals of lecithin and submicron particles of copper (II) oxide was developed, and the rheological properties of the samples were studied.

Keywords: copper (II) oxide, lecithin, liquid crystals, nanocomposite.

Самоорганизующиеся наноструктуры поверхностно-активных веществ (ПАВ) являются перспективными материалами для медицины и химической технологии. Мицеллярные системы, микроэмульсии и жидкие кристаллы, образованные различными типами поверхностно-активных веществ, применяются для процессов разделения веществ, как среды для полимеризации и темплатного синтеза наночастиц, как носители для адресной доставки лекарственных веществ. [1, 2]. Ранее была предложена композиция для трансдермальной доставки лекарственных веществ, представляющая собой жидкие кристаллы в системе лецитин – жирное растительное масло – эфирное масло – вода [3].

Создание новых противовоспалительных и заживляющих лекарственных препаратов обуславливается достаточно высоким уровнем травматизма в Российской Федерации. Травматизм, как один из повреждающих факторов, может приводить к нарушению здоровой функциональности организма. К тому же, высокая сопротивляемость и устойчивость микроорганизмов, инфицирующих поврежденные ткани и раны, приводит к усложнению процесса восстановления и ранозаживления. В этой связи, разработка и применение новых медицинских средств, обладающих противовоспалительными, антимикробными и ранозаживляющими действиями, является актуальной задачей на сегодняшний день.

Ранозаживление является довольно сложным процессом, протекание которого требует баланса веществ с антимикробной активностью и компонентов, усиливающих регенерацию - антиоксидантов, микроэлементов и др. Одним из металлов, нехватка которого приводит к снижению скорости ранозаживления, является медь. В тоже время медь проявляет антимикробную активность. Поэтому введение в ранозаживляющую композицию меди или оксида меди может одновременно обеспечить как антимикробное действие, так и усиление регенерации поврежденных тканей.

Перспективным подходом является введение действующих веществ в такую композицию в форме наночастиц.

По мнению авторов [4] исследования по влиянию наночастиц различных металлов на биологические системы позволили выявить их уникальные свойства:

- 1) наночастицы металлов в 7-50 раз менее токсичны, чем металлы в ионной форме;
- 2) наночастицы оказывают пролонгированное действие благодаря своей способности осуществлять роль депо элементов в организме;
- 3) наночастицы, введенные в биотических дозах, стимулируют обменные процессы в организме;
- 4) наночастицы обладают полифункциональным действием [4].

Сегодня в качестве препаратов для лечения заболеваний кожи используются средства,

содержащие в своем составе высокодисперсные порошки различных металлов. Уже разработаны повязки, пропитанные мазью с содержанием наночастиц серебра, обладающие антибактериальными свойствами.

В качестве примеров можно рассматривать ранозаживляющие препараты, содержащие в своем составе наночастицы магния и железа [5, 6]. Известны патенты, в которых предлагается вводить в состав ранозаживляющих средств наночастицы меди или оксида меди [4, 7].

Например, авторами патента [7] предложена антисептическая мазь наружного применения, которая содержит основу и антисептический агент в виде дисперсного бентонитового порошка, интеркалированного ионами Ag^+ или/и ионами Cu^{2+} , которые получены при модификации водными растворами нитрата серебра или сульфата меди бентонита, предварительно обогащенного катионами Na^+ при обработке его водным раствором неорганической соли натрия с последующей его очисткой от анионов, согласно изобретению в качестве основы используют вазелин медицинский или смесь вазелина медицинского с ланолином при соотношении их вес.ч., соответственно, как 1:(0,1-0,5), при этом мазь дополнительно содержит эфирное растительное масло и имеет следующее содержание компонентов в ней: смесь бентонитовых порошков, проинтеркалированных ионами Ag^+ и Cu^{2+} , - 2,5 г, при их соотношении - 1:0,2; количественное содержание серебра в дисперсном бентонитовом порошке - 4 мас.%, содержание меди - 3,5 мас.%; розовое масло - 0,075 мл; смесь вазелина медицинского и ланолина безводного при соотношении 1:0,3 - остальное до 50 г мази. количественное содержание металлов в мази составило: 0,2 мас.%.

Авторы патента [4] предлагают использовать препарат, представляющий собой раствор низкомолекулярных хитозанов в гидрогеле, содержащем метилцеллюлозу (МЦ-100), нипагин и наночастицы меди и оксида меди. Размер частиц при этом составляет 77-119 нм и фазовый состав: кристаллическая медь 0.5-3.3%, CuO - 27.1-90.0% и Cu_2O - 9.05-69.50. В качестве основы разработанных препаратов предпочтительно используют метилцеллюлозу (МЦ-100), а также Твин-80, глицерин; в качестве консерванта более предпочтительно применяют нипагин. Представленный авторами препарат может иметь следующий состав (мас. %): наночастицы меди - 0.00002-0.002; хитозан - 0.005-0.05; вазелиновое масло - 10.0- 15.0; метилцеллюлоза (МЦ -100) - 3.0-4.0; Твин-80 - 2.0-3.0; нипагин - 0.1-0.3; вода очищенная до 100.0.

Была разработана лабораторная технологическая схема получения мази на основе метилцеллюлозы (МЦ) с наночастицами меди [8]. На первом этапе готовили гель МЦ: навеску МЦ добавляли в водный раствор консерванта (нипагина) для набухания. На втором этапе

готовили вазелиновую суспензию наночастиц меди: для этого точную навеску нанопорошка помещали в вазелиновое масло и полученную смесь диспергировали на ультразвуковом диспергаторе УЗДН-А в режиме: 0,5 А, 44 кГц при охлаждении. При этом использовали следующую схему в 3 цикла: 30 с озвучивания, 1 мин. перерыва. На третьем этапе к гелю МЦ, полученному на первом этапе, добавляли твин-80 и эмульгировали. К вазелиновой суспензии с наночастицами меди (или к вазелиновому маслу — в случае приготовления мазевой основы) добавляли равное количество геля МЦ и перемешивали, следя за тем, чтобы в полученную массу не попадали пузырьки воздуха. Оставшееся количество геля МЦ добавляли постепенно, каждый раз тщательно перемешивая. Отметим, что описанная методика получения препарата является достаточно сложной.

Мы предлагаем нанокompозит с наночастицами оксида меди на основе ранее разработанной жидкокристаллической композиции для трансдермальной доставки активных веществ [3].

Преимуществом предлагаемого препарата является простая технологическая схема получения нанокompозита, а также наличие в его составе таких компонентов, как растительное масло авокадо и эфирное масло чайного дерева, которые обладают гипоаллергенными, регенерирующими, ранозаживляющим, противовоспалительными, питательными и смягчающими свойствами, благотворно влияют на состояние кожи и имеют приятный запах.

В ходе работы была разработана методика получения частиц CuO со средним размером 150 нм. Для получения субмикронных частиц оксида меди применялся механический способ измельчения частиц. Использовалась планетарная микромельница модели Pulverisette 7 (Fritsch). Была разработана методика введения полученных частиц в жидкие кристаллы лецитина, которая обеспечивает их равномерное распределение в образце.

Методика получения нанокompозита следующая.

1. В две стеклянные ёмкости вносили навеску фосфолипидного концентрата в количествах, соответствующих половине от расчетного.

2. Сначала в первой ёмкости в течение 15-20 мин. производим интенсивное перемешивание полученных наночастиц оксида меди с водой при комнатной температуре.

3. Во вторую ёмкость добавляем только смесь масла авокадо и эфирного масла чайного дерева.

4. Затем в первую ёмкость производим добавление лецитина и перемешиваем полученную массу до получения гомогенной смеси в течение 1 часа при комнатной температуре.

5. Параллельно во второй ёмкости перемешивали лецитин с маслами 3 часа при температуре 37С до получения гомогенной смеси.

6. Затем содержимое обеих ёмкостей соединяли и перемешивали до получения однородной системы в течении 30-50 мин.

Общее время получения образца составляло примерно 2,5 часа.

По приведенной методике были получены серии образцов нанокомпозитов на основе субмикронных частиц оксидов меди и жидкого кристалла лецитина в системе лецитин – жирное растительное масло – эфирное растительное масло – вода. Были исследованы кривые течения образцов при различных температурах.

Список литературы

1. Мурашова Н.М, Полякова А.С., Юртов Е.В. Анализ динамики научных публикаций в областях, связанных с нанотехнологией и экстракцией // Наноиндустрия. 2017. №3(73). с. 46-54.
2. Мурашова Н.М., Трофимова Е.С., Юртов Е.В. Динамика научных публикаций по применению наночастиц и наноструктур для адресной доставки лекарственных веществ // Наноиндустрия. 2019. Т.12. № 1 (87). С. 24-38
3. Мурашова Н.М., Костюченко М.Ю., Бизюкова А.Н., Юртов Е.В. Жидкокристаллическая композиция для трансдермальной доставки

биологически активных веществ. Патент RU № 2623210 (Россия) от 19.04.2016.

4. Патент РФ № 2011116961/15, 28.04.2011. Богословская О.А., Рахметова А.А., Глущенко Н.Н., Овсянникова М.Н., Ольховская И.П., Варламов В.П., Левов А.Н., Ильина А.В., Зубарева А.А. Препарат, ускоряющий ранозаживление // Патент России № 2460532. 2012 Бюл. № 25.
5. Байтукалов Т.А., Глущенко Н.Н., Богословская О.А., Ольховская И.П., Лейпунский И.О., Жигач А.Н., Шафрановский Э.А. Препарат, ускоряющий ранозаживление // Патент России № 2306141 2007 Бюл. №26
6. Байтукалов Т.А., Глущенко Н.Н., Богословская О.А., Ольховская И.П., Фолманис Г.Э., Арсентьева И.П. Ранозаживляющий состав и способ его получения // Патент России № 2296571 2007 Бюл. №10
7. Беклемышев В.И., Махонин И.И., Мауджери У.Д., Солодовников В.А., Беклемышева Е.Ф., Мешкова И.М., Барбаков В.И. Антисептическая мазь наружного применения (2 варианта) // Патент России № 2429820. 2011. Бюл. № 27
8. Рахметова А.А., Глущенко Н.Н., Ольховская И.П. Ранозаживляющее действие мазей с различным содержанием наночастиц меди // Вестник Российского Университета Дружбы Народов, серия: медицина, № 4. 2011 г. 139-142 с.

**Российский химико-
технологический
университет
имени Д.И. Менделеева**



При поддержке

**Российского химического
общества им. Д. И. Менделеева**



ООО «БИНАКОР-ХТ»



Научное издание

УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXIII

№ 10 (220)

Компьютерная верстка: Зверева О.В.
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
Студенческое трансферное агентство разработок и технологий (С.Т.А.Р.Т)
Адрес университета: 125047, г. Москва,
Миусская пл., д. 9