

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

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXX

№ 12

Москва
2016

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 XXX,
У78 № 12 (181). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2016. – 58 с.

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

Материалы сборника были представлены для широкого обсуждения на XI Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УССТ-2016», XXIX Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2016», 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

ISSN 1506-2017

© Российский химико-технологический
университет им. Д. И. Менделеева, 2016

Содержание

Всероссийская школа по наноматериалам и нанотехнологии

С.И. Маракулин, А.А. Серцова, Е.В. Юртов ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА НА МЕХАНИЗМ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА	6
Д.А. Быданов, К.В. Паламарчук, М.Ю. Королева, Е.В. Юртов ПОЛУЧЕНИЕ ПРЯМЫХ ЭМУЛЬСИЙ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ СМЕСЬЮ ПОЛОЖИТЕЛЬНО И ОТРИЦАТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ SiO₂ В КИСЛОЙ СРЕДЕ	9
Е. С. Трофимова, Н. М. Мурашова, Е. В. Юртов МИКРОЭМУЛЬСИЯ НА ОСНОВЕ ЛЕЦИТИНА	12
О. С. Горбачевский, М. Ю. Королёва ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СТАБИЛИЗАТОРОВ НА ДИСПЕРСНОСТЬ ПАРАФИНОВЫХ ЭМУЛЬСИЙ	15
Д.С. Добровольский, С.И. Маракулин, А.А. Серцова, Е.В.Юртов ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА КРЕМНИЯ И ОКСИДА ЦИНКА НА КАРБОНИЗАЦИЮ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА	18
Н.К. Сидельников, М.П. Зайцева, И.С. Гребенников, А.Г. Мурадова, Е.В. Юртов, А.Г. Савченко ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ Fe₃O₄@SiO₂ ТИПА ЯДРО-ОБОЛОЧКА	20
С.Ю. Левчишин, П.Е. Тюлягин, Е.Н. Субчева, Н.М. Мурашова ИЗМЕНЕНИЕ ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МИКРОЭМУЛЬСИИ АОР, СОДЕРЖАЩЕЙ УКСУСНУЮ КИСЛОТУ	22
В.А. Щербаков, Ю.А. Салатова, Л.Х. Хасанова, М.Ю. Королёва ВЛИЯНИЕ СОРБИТАНМОНООЛЕАТА НА СТРУКТУРУ ВЫСОКОПОРИСТОГО ПОЛИСТИРОЛА, ПОЛУЧЕННОГО НА ОСНОВЕ ОБРАТНЫХ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ЭМУЛЬСИЙ	25
Е.Н. Голубина, Н.Ф. Кизим, Е.В. Синюгина ГИДРОФОБНОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ МАТЕРИАЛОМ НА ОСНОВЕ ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФАТА ЛАНТАНОИДА	28

С.А. Шевель, С.И. Маракулин, А.А. Серцова, Е.В.Юртов СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ БОРАТА ЦИНКА СТЕРЖНЕОБРАЗНОЙ ФОРМЫ	31
М.Ю. Костюченко, Р.Н. Юсупова, Н.М. Мурашова ВЛИЯНИЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ НА ВЯЗКОСТЬ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ТРАНСДЕРМАЛЬНОЙ ДОСТАВКИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ	34
А.С. Полякова, С.Ю. Левчишин, Н.М. Мурашова ВЛИЯНИЕ ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ НА РАЗМЕР КАПЕЛЬ МИКРОЭМУЛЬСИИ ДИ-(2- ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФАТА НАТРИЯ	37
В.А. Щербаков, Л.Х. Хасанова, Ю.А. Салатова, М.Ю. Королёва ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ВЫСОКОПОРИСТОГО ПОЛИ (СТИРОЛ-ДИВИНИЛБЕНЗОЛА), ПОЛУЧЕННОГО НА ОСНОВЕ ОБРАТНОЙ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННОЙ ЭМУЛЬСИИ	40
Т.Ю. Наговицына, М.Ю. Королева, Е.В. Юртов УСТОЙЧИВОСТЬ НАНОЭМУЛЬСИЙ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ TWEEN 60 И SPAN 60, С ИНКАПСУЛИРОВАННЫМИ ЛЕКАРСТВЕННЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ	43
Е. Ю. Фадеева, Е. А. Леткин, М. Ю. Королёва СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ГИДРОКСИАПАТИТА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ Brij 30	46
Т.П. Калмыкова, А.В. Северин, П.Л. Иванов, Ю.В. Костина ГИАЛУРОНОВАЯ КИСЛОТА КАК АКТИВНАЯ СРЕДА СИНТЕЗА ГИДРОКСИАПАТИТА	49
Ч. Т. Т. Зыюнг, М. В. Фолимонова, П. П. Файков, Н. А. Попова, Е. В. Жариков ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ZrO₂ НА УПРОЧНЕНИЕ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ КОРУНДА С МНОГОСЛОЙНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ	52
Хоанг Тхань Хай, А. А Серцова., Е. В Юртов СПОСОБЫ МОДИФИКАЦИИ БОРАТА ЦИНКА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ОГНЕСТОЙКИХ КОМПОЗИТОВ	55

**ВСЕРОССИЙСКАЯ ШКОЛА ПО
НАНОМАТЕРИАЛАМ И
НАНОТЕХНОЛОГИИ**

УДК 678.06: 691.175.5/8

С.И. Маракулин, А.А. Серцова, Е.В.Юртов.*

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

125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

*e-mail: nanomaterial@mail.ru

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА НА МЕХАНИЗМ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

В работе проанализировано влияние наночастиц оксида цинка на процесс термической деструкции полиметилметакрилата. Для этого были получены и охарактеризованы ИК-Фурье спектры образцов чистого ПММА до и после термической деструкции и композиционного материала, содержащего 1 масс.% наночастиц ZnO. Установлено, что введение в матрицу полимера наночастиц ZnO способствует изменению механизма термоокислительной деструкции. В результате процессы сшивки преобладают над процессами деполимеризации до мономерных звеньев и способствуют образованию соединений с двойной и тройной связью, циклических и ароматических структур.

Ключевые слова: полиметилметакрилат, композиционные материалы, процессы термической деструкции, антипирены.

Введение антипиренов – наиболее эффективный, дешевый и технологически простой способ повышения огне- и термостойкости полимерных материалов и изделий на их основе [1]. Однако подбор эффективных замедлителей горения, способных оказывать существенный эффект на огнестойкие свойства полимера является сложной и комплексной задачей, включающей в себя анализ влияния используемого наполнителя на процессы полимеризации, термической деструкции, физико-механические и другие особенности полимерных материалов [2].

В данной работе проанализировано влияние наночастиц оксида цинка со средним диаметром 50 нм на процессы термической деструкции композиционных материалов на основе полиметилметакрилата (ПММА). Для этого проведен анализ ИК-Фурье спектров чистого ПММА до и после термической деструкции, а так же карбонизированного остатка композиционного материала, содержащего в своем составе 1 масс.% оксида цинка (Рисунок 1). Измерения проводились на оборудовании ИК-Фурье спектрометр Nicolet 380 (США) Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Композиционные материалы на основе полиметилметакрилата, содержащие наночастицы оксида цинка, были получены методом радикальной полимеризации с использованием инициатора – пероксида бензоила, описанной в работе [3].

Различия в абсолютной интенсивности спектров не играют большой роли, т.к. данная величина сильно зависит от пробоподготовки, в отличие от относительной интенсивности отдельных пиков. Положение пиков ИК спектра, для чистого полиметилметакрилата до и после термической деструкции совпадают. Это подтверждает механизм деструкции ПММА, заключающийся в деполимеризации макроцепей с образованием мономеров и отсутствии значительных изменений в структуре молекул.

Основные изменения интенсивности характеристических пиков для образцов ПММА до и

после термической деструкции вызваны смещением электронной плотности в связи с многократным уменьшением разветвленности цепи и доминированию карбоксильной группы, вызванные деполимеризацией макроцепей, а также появлением в структуре молекул двойной связи. К подобным изменениям можно отнести:

- смещение широкой полосы в области 1060-1200 см^{-1} , соответствующей колебаниям C-O, связанное с большой чувствительностью характеристических пиков данной связи к структурным изменениям молекулы.

- значительному увеличению интенсивности пиков C-O (1243, 1272) и C=O (1729) характерных для непредельных эфиров, вызванное смещением электронной плотности на карбоксильную группу.

- значительное увеличение интенсивности пика при длине волны 1729 см^{-1} , связанное с колебаниями концевой винильной группы и соответствует связи C=C.

- увеличение интенсивности пиков расположенных в области длин волн 1450-1490 см^{-1} , характерных как для C-C связей, так и для сопряженных с двойной связью колебаний группы C-H₂, связано с появлением в структуре молекулы последнего фрагмента.

Спектр композиционного материала на основе ПММА, содержащего в качестве наполнителя наночастицы оксида цинка, после термической деструкции, существенно отличается от спектра чистого ПММА, так же подвергнувшегося термической обработке. На спектре образца ПММА/ZnO после термической обработки присутствует полоса, соответствующая колебаниям ароматических колец (1597 см^{-1}) и широкий пик от 2850 до 3020, который соответствует валентным колебаниям C-H связей в ароматических структурах. Эти данные указывают на наличие ароматических структур, которые образовались в результате частичной сшивки ПММА в процессе термодеструкции и протекании процессов графитизации продуктов разложения.

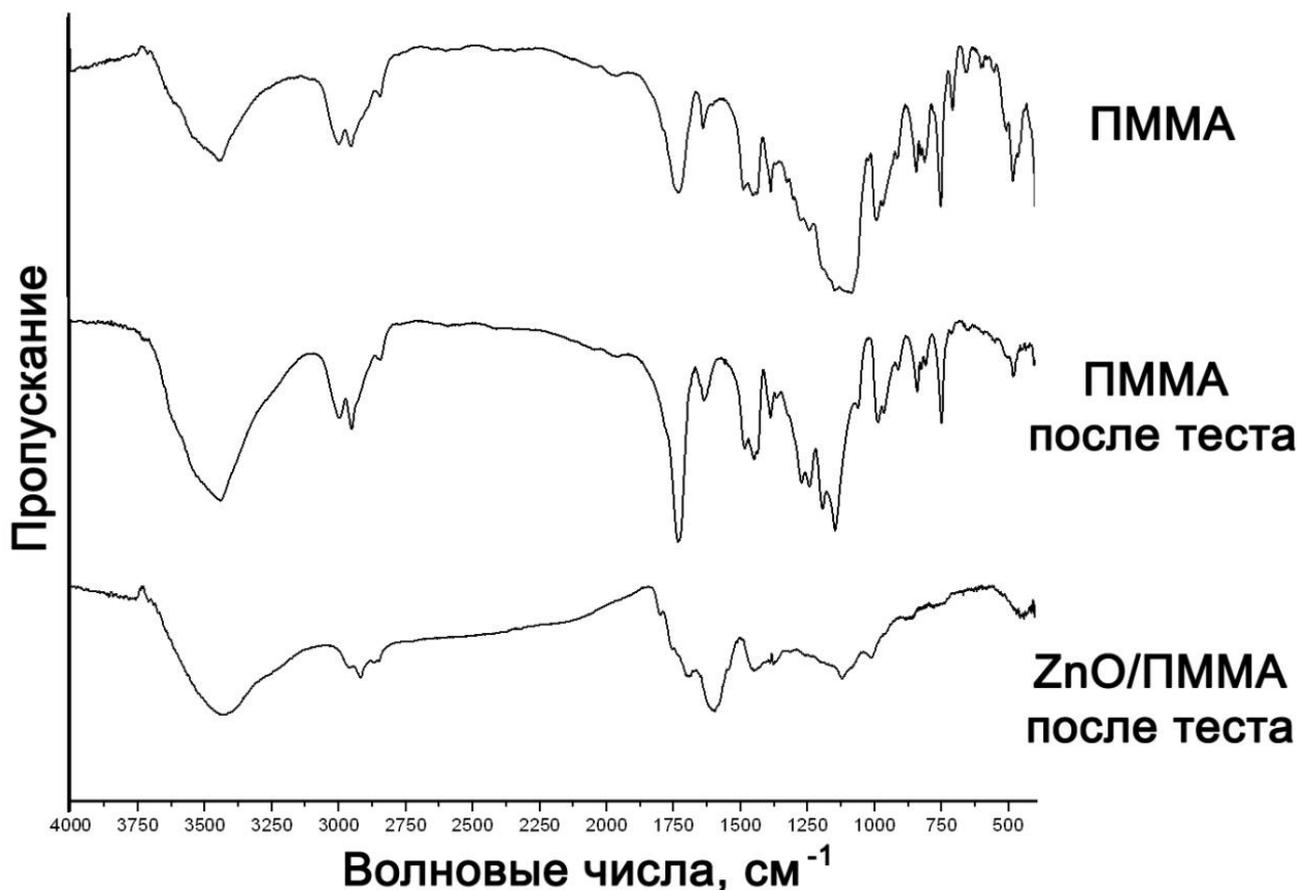


Рис. 1. ИК Фурье спектры, полученные для образцов полиметилметакрилата до и после термической деструкции, а так же композиционного материала на основе ПММА с наночастицами оксида цинка.

Так же композиту ПММА/ZnO после термической обработки характерно смещение и изменение интенсивности широкой полосы в области $1060-1200\text{ см}^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям C-O-C связей. Это может быть связано с большой чувствительностью характеристических пиков данной связи к структурным изменениям молекулы. Увеличение интенсивности пиков расположенных в области длин волн $1450-1490\text{ см}^{-1}$, характерных как для C-C связей, так и для сопряженных с двойной связью колебаний группы C-H₂, связано с появлением в структуре винильных групп и соответствует связи C=C.

Таким образом, исходя из полученных ИК-спектров видно, что при введении оксида цинка в матрицу полимера механизм деструкции макроцепей в композиционном материале меняется. Процессы

деполимеризации, присущие деструкции чистого ПММА, дополняются процессами межцепной сшивки с участием наночастиц оксида цинка и последующей карбонизацией таких макрокомплексов.

Увеличение карбонизации полимерного материала способствует образованию на поверхности конденсированного слоя твердого остатка, оказывающего своеобразный барьерный эффект, препятствуя дальнейшему прогоранию композита и выброса горючих газов в пламя [4].

Результаты исследований на величину карбонизированного остатка для чистого полиметилметакрилата и композиций, содержащих 0,1; 0,2; 0,5; 1 масс.% оксида цинка приведены в таблице 1. Испытания проходили в соответствии с ГОСТ19932-99 - Нефтепродукты. Определение коксуемости методом Конрадсона.

Таблица 1. Значение коксового остатка для чистого полиметилметакрилата и композиций, содержащих 0,1; 0,2; 0,5; 1 масс.% оксида цинка приведены в таблице

Содержание добавки, масс. %	0	0,1	0,2	0,5	1,0
Значение коксового числа	0,0	4,5	4,7	5,3	6,0

Согласно полученным данным термическая обработка чистого полиметилметакрилата при температуре 350⁰С в течении 30 минут приводит к полной деполимеризации полимерного материала и улетучиванию компонентов деструкции. Значение коксового числа чистого ПММА равно нулю. Введение наночастиц оксида цинка в матрицу полимера способствует образованию коксового остатка, что согласуется с результатами проведенной ИК-Фурье спектроскопии. При количестве наполнителя 0,1 масс. % значение образующегося карбонизированного остатка возрастает до 4,5 %, а при введении 1 масс. % увеличивается до 6,0 %. Это свидетельствует о изменении механизма деструкции при введении даже незначительного количества наполнителя,

сопровождающегося образованием циклических, ароматических структур, структур содержащих двойные и тройные связи, с последующей карбонизацией получившихся фрагментов.

Таким образом в работе было проанализировано влияние наночастиц оксида цинка на процессы термической деструкции и коксообразования полиметилметакрилата. Установлено, что введение частиц в матрицу полимера способствует сшивке фрагментов цепочек полиметилметакрилата, с образованием циклических, алифатических структур, соединений с двойной и тройной связями. Способствует образованию карбонизированного остатка, что делает его перспективным замедлителем горения для данного полимерного материала.

Работа выполнена при поддержке ФГБУ «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» в рамках договора (соглашения) № 5879ГУ2/2015 от 11.06.2015 о предоставлении гранта на выполнение научно-исследовательских работ.

Юртов Евгений Васильевич член-корреспондент РАН, профессор, доктор химических наук. Заведующий кафедрой наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И.Менделеева, Россия, г. Москва

Серцова Александра Анатольевна доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И.Менделеева, кандидат химических наук. Россия, г. Москва

Маракулин Станислав Игоревич аспирант, заведующий лабораторией кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И.Менделеева Россия, г. Москва

Литература

1. Серцова А.А., Маракулин С.И., Юртов Е.В. Наночастицы соединений металлов - замедлители горения для полимерных композиционных материалов. Российский химический журнал, 2015, т.59, №3, с.78-85.
2. 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.
3. Матвеев М.Д., Маракулин С.И., Серцова А.А., Юртов Е.В. «Влияние микро- и наночастиц бората цинка на горючесть композиционных материалов на основе полиметилметакрилата» // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том 29, № 6– РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2015, с. 99-101.
4. Юрикова Ю.Ю., Серцова А.А., Королева М.Ю., Юртов Е.В. Получение и исследование свойств наночастиц оксида цинка для снижения горючести полимерных материалов // Сб. научных трудов «Успехи в химии и химической технологии», 2009, Т. XXIII, № 8, с. 96-100.

*Stanislav I. Marakulin, Alexandra A. Sertsova, Evgeny V.Yurtov **

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

*e-mail: nanomaterial@mail.ru

EFFECTS OF ZINC OXIDE NANOPARTICLES ON THE MECHANISM OF THERMAL DEGRADATION OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON POLY (METHYLMETHACRYLATE)

Abstract

The paper analyzes the influence of zinc oxide nanoparticles on the process of thermal degradation of PMMA. For this purpose by FT-IR spectra of pure PMMA before and after thermal degradation and a composite material containing in its composition 1 wt.% of zinc oxide were obtained and characterized. The introduction of zinc oxide nanoparticles into the polymer matrix contributes, changing the replacing the processes of depolymerization to monomer units on the cross-linking processes, contributing to the formation of compounds with double and triple bonds, cyclic and aromatic structures.

Key words: zinc oxide nanoparticles, poly (methyl methacrylate), flame retardants, thermal degradation, thermal decomposition mechanism of PMMA.

УДК 544.773

Д. А. Быданов*, К. В. Паламарчук, М. Ю. Королёва, Е. В. Юртов

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

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

* e-mail: bidanov.dmitry@yandex.ru

ПОЛУЧЕНИЕ ПРЯМЫХ ЭМУЛЬСИЙ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ СМЕСЬЮ ПОЛОЖИТЕЛЬНО И ОТРИЦАТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ SiO₂ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

В работе были получены прямые эмульсии, стабилизированные дисперсиями, содержащими как положительно, так и отрицательно заряженные наночастицы диоксида кремния Ludox HS-30 и Ludox CL. Доля отрицательно заряженных наночастиц Ludox HS-30 в дисперсиях варьировалась от 0 до 1. Было показано, что образование наиболее устойчивых к флокуляции и последующей обратной седиментации эмульсий происходило при значениях ζ -потенциала гетероагрегатов в диапазоне от +5 до +32 мВ.

Ключевые слова: эмульсии Пикеринга, наночастицы, Ludox CL, Ludox HS-30, гетероагрегаты, ζ -потенциал, изоэлектрическая точка.

Для стабилизации эмульсий используют различные поверхностно-активные вещества (ПАВ), твердые частицы [1-4]. Механизм действия твердых частиц или порошков похож на механизм действия ПАВ. Твердые частицы, имеющие достаточно гидрофильную поверхность, стабилизируют прямые эмульсии, а гидрофобные - обратные. Для изменения смачиваемости поверхности таких частиц в систему вводят ПАВ. Использование в качестве стабилизаторов гетероагрегатов, образующихся при взаимодействии противоположно заряженных наночастиц, позволяет избежать введения ПАВ в состав эмульсии [5]. Варьируя соотношения твердых частиц в дисперсиях, можно контролировать размер, форму и заряд агрегатов, образующихся в дисперсионной среде эмульсий.

В нашей работе было исследовано влияние доли отрицательно заряженных наночастиц Ludox HS-30 в смеси наночастиц Ludox CL и Ludox HS-30 на устойчивость эмульсий "масло-в-воде" к обратной седиментации. Для получения эмульсий были использованы следующие реактивы: углеводородное масло (Britol 20, USP), Ludox CL (30 мас.% суспензия в воде, Aldrich), Ludox HS-30 (30 мас.% суспензия в воде, Aldrich), HCl (осч, Сигма Тек), бидистиллированная вода.

В качестве дисперсионной фазы было использовано углеводородное масло, объемная доля которого в эмульсиях составляла 0,5. Дисперсионная среда состояла из бидистиллированной воды. Суммарная концентрация наночастиц SiO₂ в непрерывной фазе составляла 3 мас.%. Доля отрицательно заряженных наночастиц Ludox HS-30 в смеси наночастиц варьировалась от 0 до 1. pH дисперсий наночастиц и дисперсионной среды эмульсий был равен 4. Основные характеристики использованных в работе золь приведены в таблице 1.

Таблица 1. Основные характеристики исходных золь Ludox HS-30 и Ludox CL

Золь	pH	Стабилизирующий противоион	Заряд наночастиц	Изоэлектрическая точка (pH)
Ludox HS-30	9.8	Na ⁺	-	2,0
Ludox CL	4.5	Cl ⁻	+	8,5

Суспензии разноименно заряженных наночастиц получали разбавлением 30 мас.% золь Ludox HS-30 и Ludox CL до нужной концентрации, а затем их смешиванием. Суммарная концентрация наночастиц в суспензии составляла 3 мас.%. pH всех полученных дисперсий доводили до 4, вводя в систему HCl.

Было исследовано влияние доли отрицательно заряженных наночастиц на ζ -потенциал гетероагрегатов. В суспензиях с суммарной концентрацией наночастиц 3 мас.% доля отрицательно заряженных наночастиц Ludox HS-30 варьировалась от 0 до 1. Зависимость ζ -потенциала от доли Ludox HS-30 приведена на рис. 1.

Значения ζ -потенциала положительно заряженных наночастиц Ludox CL и отрицательно заряженных наночастиц Ludox HS-30 составляли +44 и -17 мВ соответственно. Агрегации наночастиц в данных дисперсиях со временем не наблюдалось. Дисперсии с долей отрицательно заряженных наночастиц Ludox HS-30 от 0,6 до 0,9 были неустойчивыми. Протекавшая в них флокуляция и последующая седиментация приводили к образованию гелеобразного осадка.

Перезарядка агрегатов наночастиц SiO_2 происходила при увеличении доли отрицательно заряженных наночастиц Ludox HS-30 свыше 0,82. Такие суспензии также были неустойчивы к флокуляции.

Стабилизированные дисперсиями наночастиц эмульсии получали следующим образом. К 3 мас.% суспензиям наночастиц SiO_2 добавляли углеводородное масло. Далее полученная смесь эмульгировалась на магнитной мешалке ИКА RCT в течение 2 мин при скорости перемешивания 1000 об/мин. Затем грубую эмульсию диспергировали со скоростью 11 000 об/мин в течение 2 мин с помощью диспергатора ИКА Ultra-Turrax T 25.

Эмульсии, стабилизированные смесями наночастиц с долей отрицательно заряженных наночастиц Ludox HS-30 от 0 до 0,33 и от 0,9 до 1 были неустойчивы и расслаивались практически

сразу же после получения. Такое поведение связано с тем, что при высокой доле наночастиц Ludox HS-30 или высокой доле наночастиц Ludox CL наночастицы отталкивались друг от друга и, соответственно, медленно адсорбировались на поверхности капель масла. Эмульсии, стабилизированные дисперсиями с долей Ludox HS-30 от 0,6 до 0,8 были более устойчивы к коалесценции, однако в них протекал процесс обратной седиментации, сопровождавшийся отслаиванием части водной дисперсионной среды. Заметное отслаивание водной фазы протекало в течение ~150 ч, затем скорость отслаивания значительно снижалась. Зависимость доли дисперсной фазы в эмульсии от доли Ludox HS-30 в смеси наночастиц через 150 ч приведена на рис. 2.

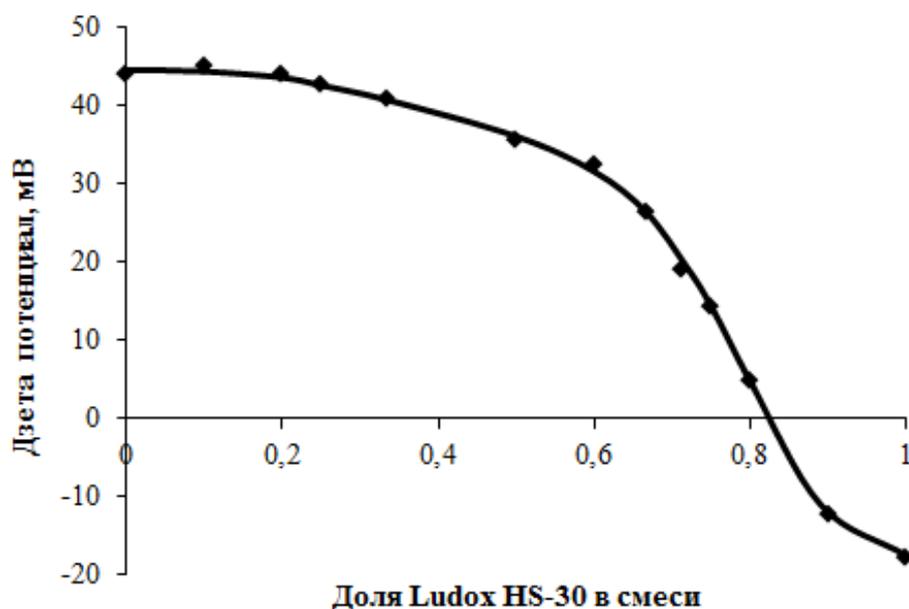


Рис.1. Влияние доли Ludox HS-30 на ζ -потенциал агрегатов в суспензиях разноименно заряженных наночастиц

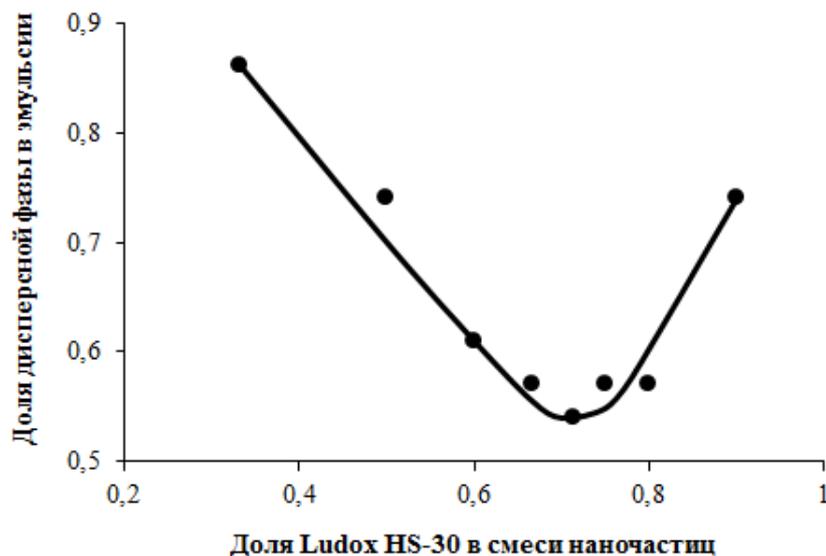


Рис. 2. Зависимость доли дисперсной фазы в эмульсии от доли Ludox HS-30 в дисперсиях через 150 ч

В диапазоне долей наночастиц Ludox HS-30 в смеси от 0,7 до 0,8 эмульсии были наиболее устойчивыми. Доля дисперсной фазы возрастала от 0,50 до 0,55. ζ -потенциал гетероагрегатов в данном диапазоне изменялся от +32 до +5 мВ. Уменьшение доли наночастиц Ludox HS-30 в смеси приводило к резкому снижению устойчивости эмульсий. Так как в дисперсионной среде таких эмульсий наночастицы практически не агрегировали или происходило образование небольших агрегатов, то капли дисперсной фазы были недостаточно стабилизированы. При увеличении доли наночастиц Ludox HS-30 в смеси до 0,7-0,8, по-видимому, происходило образование сетчатых гетероагрегатов наночастиц, которые препятствовали сближению

капель дисперсной фазы эмульсий. В результате скорость флокуляции была низкой, и отслаивание водной дисперсионной среды не превышало 0,05. Дальнейшее увеличение доли наночастиц Ludox HS-30 в смеси приводило к снижению ζ -потенциала гетероагрегатов практически до нулевых значений. Гетероагрегаты были глобулярной формы, большого размера и практически не стабилизировали эмульсии. Поэтому устойчивость таких эмульсий резко снижалась.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части госзадания № 2014/171 и проекта РФФИ № 16-03-00658.

Быданов Дмитрий Александрович аспирант кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Паламарчук Константин Витальевич студент кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Королёва Марина Юрьевна д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Юртов Евгений Васильевич член-корр., РАН, зав. кафедрой наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Литература

1. Королева М. Ю., Юртов Е. В. Наноэмульсии: свойства, методы получения и перспективные области применения // Успехи химии. – 2012. – Т. 81. – С. 21-43.
2. 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.
3. Юртов Е.В., Королева М.Ю. Микроэмульгирование при мембранной экстракции // Коллоидный журнал. – 1991. – Т. 53. – № 1. – С. 86-92.
4. Наговицына Т. Ю., Фадеева Е. Ю., Королёва М. Ю. Получение прямых наноэмульсий, стабилизированных смесью неионогенных ПАВ // Успехи в химии и химической технологии. – 2013. – Т. 27. – № 6 (146). – С. 110-113.
5. Binks B. P., Liu W., Rodrigues J. A. Novel Stabilization of Emulsions via the Heteroaggregation of Nanoparticles // Langmuir. – 2008. – Vol. 24. – P. 4443-4446.

Dmitry A. Bidanov, Constantin V. Palamarchuk, Marina Yu. Koroleva, Evgeny V. Yurtov

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

* e-mail: bidanov.dmitry@yandex.ru

PREPARATION OF O/W EMULSIONS STABILIZED BY A MIXTURE OF POSITIVE AND NEGATIVE CHARGED NANOPARTICLES SiO_2 IN ACIDIC MEDIUM

Abstract

O/W emulsions were stabilized by dispersions containing both positively and negatively charged silica nanoparticles Ludox HS-30 and Ludox CL. The ratio of negatively charged nanoparticles Ludox HS-30 in the dispersions varied from 0 to 1. The formation of emulsions that were the most stable towards sedimentation took place if the ζ -potential of heteroaggregates ranged from +5 to +32 mV.

Key words: Pickering emulsions, nanoparticles, Ludox CL, Ludox HS-30, heteroaggregates, ζ -potential, isoelectric point.

УДК 544.773.33

Е. С. Трофимова*, Н. М. Мурашова, Е. В. Юртов

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

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

* e-mail: kat15ka@mail.ru

МИКРОЭМУЛЬСИЯ НА ОСНОВЕ ЛЕЦИТИНА

Был определен качественный и количественный состав биосовместимой микроэмульсии на основе лецитина, подходящей для косметического и фармацевтического применений. Согласно данным метода динамического светорассеяния, гидродинамический диаметр капель полученной микроэмульсии составляет примерно 17 нм и не изменяется с течением времени и после циклов «нагревание – охлаждение». Тип микроэмульсии – обратная («вода-в-масле»). Солюбилизационная емкость полученной микроэмульсии по водорастворимым биологически активным веществам (на примере глюкозы) показывают преимущество разработанного состава перед ранее известным лецитиновым органогелем.

Ключевые слова: лецитин, обратная микроэмульсия, солюбилизационная емкость, вязкость, размер капель.

Микроэмульсии – термодинамически устойчивые изотропные дисперсии масла и воды, содержащие капли нанометрового размера, стабилизированные поверхностно-активным веществом (веществами). Характерный размер капель микроэмульсий составляет от нескольких нанометров до десятков нанометров. Следствием термодинамической стабильности являются достоинства этих носителей с точки зрения технологии – простые методы получения, зависимость свойств только от состава системы и их независимость от условий смешивания компонентов, возможность длительных сроков хранения. Благодаря присутствию водной и органической фаз, микроэмульсии являются «универсальными растворителями» способными одновременно включать (солюбилизовать) гидрофильные и гидрофобные вещества. Микроэмульсии могут применяться в таких областях как нефтедобыча, гидрофобизация поверхностей в строительстве, темплатный синтез наночастиц, разделение веществ в аналитической химии, жидкостная и мембранная экстракция, микроэмульсионная полимеризация, как среды для ферментативных реакций, адресная доставка лекарственных веществ. В качестве достоинства микроэмульсий как средств адресной доставки выделяют возможность включения широкого круга биологически активных веществ с разными физико-химическими свойствами. Микроэмульсии обладают значительно большим, по сравнению с мицеллярными системами, внутренним объемом капель, это обеспечивает большую солибилизационную емкость таких систем. Таким образом, микроэмульсии сочетают в себе преимущества традиционных эмульсий и мицеллярных систем [1].

Особенно интересны с точки зрения применения в медицине микроэмульсии на основе лецитина. Лецитин и другие фосфолипиды являются природными поверхностно-активным веществом, они не токсичны, являются биосовместимыми, способны ускорять транспорт веществ через кожу.

В системах лецитин – масло – вода, т.е. в отсутствии соПАВ, лецитин не образует микроэмульсии. Для тройных систем лецитин – алифатический углеводородный растворитель – вода характерно образование других наноструктур – лиотропных жидких кристаллов и лецитиновых органогелей [2]. Для образования микроэмульсии в системах лецитин – масло – вода требуется присутствие четвертого компонента – соПАВ. Например, в работах Шиной с соавторами показано, что микроэмульсии образуются при введении низкомолекулярных алифатических спиртов в трехкомпонентную смесь соевый лецитин – вода – гексадекан [3]. Основным недостатком таких микроэмульсий является присутствие в качестве соПАВ токсичных алифатических спиртов. Поэтому предпринимаются попытки создать микроэмульсию лецитина, не содержащую токсичных компонентов.

Нами предлагается для получения микроэмульсии на основе лецитина использовать в качестве соПАВ нетоксичное и биологически совместимое вещество – олеиновую кислоту. В ходе работы была получена новая микроэмульсионная система, содержащая лецитин, вазелиновое масло, натуральное жирное растительное масло, натуральное эфирное масло и олеиновую кислоту в качестве соПАВ.

В качестве жирных и эфирных растительных масел предпочтительно использовать гипоаллергенные масла, обладающие смягчающим, питательным, регенерирующим, антиоксидантным, противовоспалительным и ранозаживляющим действием на кожу и имеющие приятный запах. Среди жирных растительных масел такими свойствами обладают, например, масло авокадо, масло зародышей пшеницы и масло арганы. Среди эфирных масел можно использовать масло чайного дерева, масло лаванды и масло розового дерева, которые обладают выраженными регенерирующими и ранозаживляющими свойствами и приятным запахом [4].

По своей структуре полученная микроэмульсия является обратной («вода-в-масле»). Была изучена солубилизационная емкость микроэмульсии по воде при различном содержании компонентов органической фазы и определен оптимальный состав микроэмульсии.

Вязкость микроэмульсии исследовали при помощи ротационного вискозиметра с коаксиальными цилиндрами «Rheotest 2» (Германия) в диапазоне скоростей сдвига от 3,0 до 1312 с⁻¹ при температуре 25 °С. Зависимости динамической вязкости от скорости сдвига (кривые течения) полученной микроэмульсии и образца лецитинового органогея представлены на рисунке 1.

Вязкость микроэмульсии практически не зависит от скорости сдвига, этот вид кривой течения свидетельствует об отсутствии пространственной структуры, характерной для органогелей, построенных из переплетенных цилиндрических обратных мицелл.

Наличие наноструктуры и размер капель микроэмульсии определяли методом динамического светорассеяния (фотон-корреляционной спектроскопии) с помощью анализатора размера частиц Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания). На рисунке 2 представлен пример полученных результатов (три измерения для одного образца) по измерению гидродинамического диаметра капель микроэмульсии.

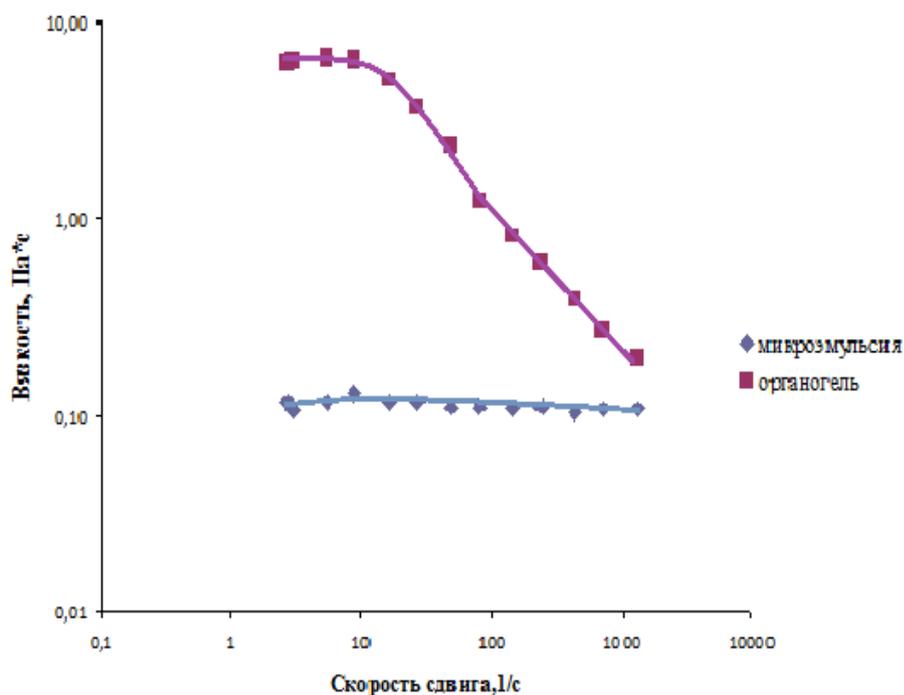


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости образцов микроэмульсии и органогея от скорости сдвига

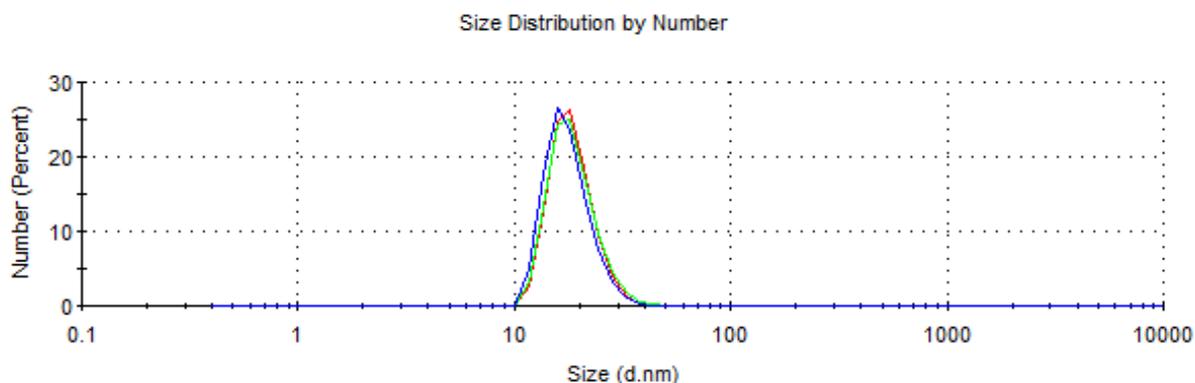


Рис. 1. Гидродинамический диаметр капель микроэмульсии при t=25°C

Согласно полученным данным, гидродинамический диаметр капель микроэмульсии составляет 17 нм. Такой размер капель является характерным для микроэмульсий, в то время как для обратных сферических мицелл гидродинамический

диаметр не превышает 1-2 нм. При нагревании до 45 °С наблюдалось резкое увеличение среднего гидродинамического размера капель до 135 нм, что говорит о разрушении микроэмульсии при этой температуре. При охлаждении от 45 до 37 °С

наноструктура образца восстанавливалась. Диаметр капель микроэмульсии практически не изменялся с течением времени. Это свидетельствует о термодинамической стабильности изученной системы и отличает полученную микроэмульсию от традиционных эмульсий. Капли традиционных эмульсий (в том числе и эмульсий с нанометровым размером капель – наноэмульсий) с течением времени укрупняются, и после нагревания и охлаждения размер капель не восстанавливается до исходных значений.

Чтобы проверить возможность использования предлагаемой композиции в качестве носителя для трансдермальной доставки биологически активных веществ, была изучена солюбилизация в микроэмульсии водорастворимого биологически активного вещества.

Солюбилизацию в микроэмульсии водорастворимых биологически активных веществ

исследовали на примере 10 % (масс.) водного раствора глюкозы. Солюбилизационную емкость определяли, как максимальное содержание водной фазы (раствора глюкозы), при котором не наблюдалось помутнение или расслаивание образца, присутствие твердых микрочастиц, микрокапель жидкости и частиц жидкокристаллической фазы. Солюбилизационная емкость по глюкозе для полученной микроэмульсии составила 0,50 мас. %. Эта величина выше, чем для разработанного ранее лецитинового органогеля – 0,20 мас. % и сравнима с солюбилизационной емкостью жидких кристаллов в системе лецитин – вазелиновое масло – вода, которая составляет 0,67 мас. % [5].

Полученная микроэмульсия может использоваться как основа для создания медицинских и косметических средств [6].

Трофимова Екатерина Сергеевна, аспирантка, ведущий инженер кафедры Наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Мурашова Наталья Михайловна, к.х.н., доцент кафедры Наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Юртов Евгений Васильевич, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой Наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Alany R.G., El Maghraby G., Krauel-Goellner K., Graf A. Microemulsion Systems and Their Potential as Drug Carriers // Microemulsions: Properties and Applications. Ed. Fanun M. - CRC Press. – 2008. – P. 247-291.
2. Мурашова Н.М., Юртов Е.В. Лецитиновые органогели как перспективные функциональные наноматериалы // Российские нанотехнологии, 2015, Т.10, №7-8. С. 5-14
3. Shinoda K., Araki M., Sadaghiani A., Khan A., Lindman B., Lecithin – Based Microemulsions: Phase Behavior and Microstructure // Journal of Physical Chemistry, 1991, V. 95. P. 989-993.
4. Самуйлова Л.В., Пучкова Т.В. Косметическая химия: учеб. издание. В 2 ч. Ч.1: Ингредиенты. - М.: Школа косметических химиков, 2005. – 336 с.
5. Мурашова Н.М., Юртов Е.В., Кузнецова Е.А. Получение и свойства жидких кристаллов в системе фосфолипиды — вазелиновое масло — вода // Химическая технология, 2013, № 8. С. 492-498.
6. Заявка на патентование «Композиция на основе лецитина» от 14.06.2016 года № 2016123390

Trofimova Ekaterina Sergeevna, Murashova Natalya Mikhailovna, Yurtov Evgeniy Vasilievich*

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

* e-mail: kat15ka@mail.ru

LECITHIN-BASED MICROEMULSION

Abstract

The qualitative and quantitative composition of biocompatible lecithin-based microemulsion suitable for cosmetic and pharmaceutical applications was defined. Hydrodynamic droplets diameter of obtained microemulsion according to the method of dynamic light scattering is approximately 17 nm and does not change with time and after the "heating - cooling" cycles. The microemulsion type is reverse (i.e. water-in-oil). Solubilization capacity of water-soluble biologically active substances (for example, glucose) of the obtained microemulsion shows the advantage of the developed structure to previously known lecithin-based organogel.

Key words: lecithin, reversed microemulsion, solubilization capacity, viscosity, droplet size.

УДК 544.773

О. С. Горбачевский*, М. Ю. Королёва

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

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

* e-mail: osgorbachevski@gmail.com

ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СТАБИЛИЗАТОРОВ НА ДИСПЕРСНОСТЬ ПАРАФИНОВЫХ ЭМУЛЬСИЙ

В данной работе исследованы водные дисперсии частиц парафина, стабилизированные поверхностно-активным веществом (ПАВ) – эфиром полиэтиленгликоля и цетилолеилового спирта Eumulgin O10, и полимерным стабилизатором: полиакриловой кислотой Carbopol ®940 или поливиниловым спиртом (ПВС). Показано, что в диапазоне концентраций Carbopol ®940 0,047 – 0,33 мас.% средний размер частиц парафина был практически постоянным и составлял ~190 нм. При стабилизации ПВС в диапазоне концентраций 0,2 – 0,5 мас.% размер частиц парафина уменьшался от 2,5 мкм до 460 нм. При увеличении концентрации ПВС свыше 0,5 мас.% размер частиц парафина резко возрастал.

Ключевые слова: твердые частицы парафина, Eumulgin O10, Carbopol ®940, поливиниловый спирт.

Эмульсии, в том числе и парафиновые эмульсии, находят широкое применение в различных отраслях промышленности, в частности, в нефтяной промышленности, в качестве энергоемких материалов, для покрытия пищевой упаковки и контейнеров для транспортировки и хранения пищевых продуктов, для экстракции и целевой доставки различных соединений [1-3]. В настоящее время активно исследуются твердые липидные частицы, как контейнеры для доставки лекарственных веществ в организм человека, так как они имеют ряд преимуществ по сравнению с традиционными системами доставки (эмульсии, липосомы, полимерные микрочастицы) [4]. Для стабилизации эмульсий, кроме ПАВ, часто используются высокомолекулярные соединения. Полимерные молекулы образуют гелеобразные структуры в дисперсионной среде эмульсий, препятствуя сближению капель, их флокуляции и коалесценции [2]. В данной работе для стабилизации парафиновых эмульсий использовался полимер Carbopol ®940, который относится к классу карбополов – редкосшитых акриловых полимеров, производных акриловой кислоты. Другим полимером, использованным в работе, являлся поливиниловый спирт (ПВС), водорастворимый несшитый полимер, который является производным сложных поливиниловых эфиров. Carbopol ®940 применяется в пищевой и фармакологической промышленности в качестве загустителя [5]. ПВС применяется в пищевой промышленности в качестве стабилизатора.

Парафиновые эмульсии получали диспергированием расплавленного парафина в водном растворе стабилизаторов. Концентрация Carbopol ®940 в полученных эмульсиях составляла 0,047 – 0,033 мас.%, ПВС – 0,2 – 0,7 мас.%. Концентрация Eumulgin O10 во всех эмульсиях была 1 мас.%. В расплавленный при 75 °С парафин добавлялся водный раствор Carbopol ®940 и Eumulgin O10 или ПВС и Eumulgin O10, нагретый до

той же температуры. Затем смесь парафина и водного раствора стабилизаторов подвергалась интенсивному перемешиванию со скоростью 3000 об/мин в течение 10 минут. Затем в эмульсию, содержащую Carbopol ®940, добавлялся 0,1 М раствор NaOH для нейтрализации Carbopol ®940 и образования гелеобразной структуры. В эмульсию, содержащую ПВС, раствор NaOH не добавлялся. Полученная эмульсия охлаждалась до комнатной температуры при перемешивании со скоростью 200 об/мин. Измерения размеров частиц проводились на приборе Zeta Sizer Nano (Malvern, UK).

В таблице 1 приведены значения среднего диаметра парафиновых частиц при различных концентрациях Carbopol ®940.

Таблица 1. Средний диаметр частиц парафина при различных концентрациях Carbopol ®940

Концентрация Carbopol ®940, мас.%	Средний диаметр частиц, нм
0,047	190±10
0,085	190±10
0,120	180±10
0,170	180±10
0,250	190±10
0,330	190±10

Частицы парафина имели размер ~190 нм во всех эмульсиях в исследованном диапазоне концентраций Carbopol ®940. В качестве примера на рис. 1 приведено распределение по размерам частиц парафина в дисперсии, содержащей 0,33 мас.% Carbopol ®940.

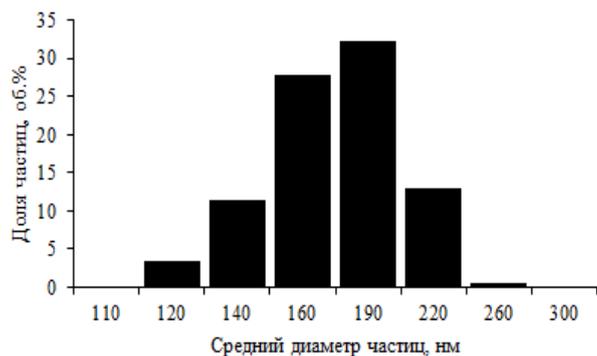


Рис. 1. Распределение по размерам частиц парафина в дисперсии, содержащей 0,17 мас.% Carbopol @940.

На гистограмме присутствовал один максимум при ~190 нм, соответствующий отдельным частицам парафина. Более крупные частицы и агрегаты частиц практически отсутствовали.

При стабилизации частиц парафина ПВС размер полученных частиц в значительной степени зависел от концентрации ПВС. На рис. 2 показана зависимость среднего размера частиц парафина от концентрации ПВС.

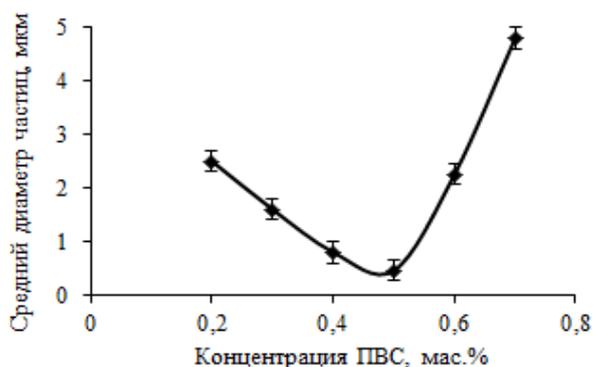


Рис. 2. Зависимость среднего размера частиц парафина от концентрации ПВС.

Молекулы ПВС адсорбировались на поверхности частиц парафина в виде клубков. Увеличение концентрации ПВС от 0,2 до 0,5 мас.% приводило к возрастанию степени заполнения поверхности частиц парафина молекулами ПВС. Такие эмульсии были более устойчивы к коалесценции до затвердевания парафина, поэтому получались частицы меньшего размера. Образование частиц наименьшего размера ~460 нм происходило при концентрации ПВС 0,5 мас.%. Дальнейшее увеличение концентрации ПВС приводило к мостиковой флокуляции и коалесценции капель до затвердевания парафина, и, соответственно, резкому возрастанию размера частиц [6].

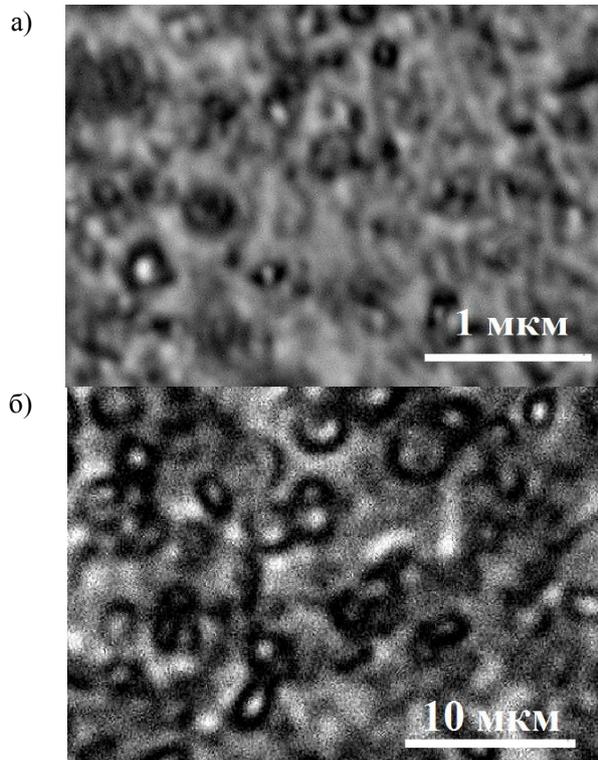


Рис. 3. Микрофотографии дисперсий частиц парафина, стабилизированных: а) 0,33 мас.% Carbopol @940; б) 0,5 мас.% ПВС, полученные с помощью оптического микроскопа.

Стабилизация частиц парафина Carbopol @940 происходила за счет образования геля в дисперсионной среде эмульсий. Прочность сетчатой структуры, сформированной молекулами полиакриловой кислоты в исследованном диапазоне концентраций, была достаточно высокой, чтобы препятствовать сближению частиц парафина и их коагуляции.

На рис. 3 показаны микрофотографии дисперсий парафиновых частиц, стабилизированных Carbopol @940 и ПВС.

При стабилизации парафиновых эмульсий Carbopol @940 и ПВС частицы имели сферическую или близкую к сферической форму. На микрофотографиях отсутствовали крупные частицы парафина и агрегаты частиц.

Таким образом, при стабилизации Carbopol @940 происходило образование частиц парафина меньшего размера, чем при использовании ПВС. Дополнительным преимуществом применения Carbopol @940 является возможность получения парафиновых эмульсий с различной концентрацией полимерного стабилизатора при сохранении высокой дисперсности. Это позволяет получать парафиновые эмульсии с различной вязкостью в зависимости от области их последующего применения.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части госзадания № 2014/171 и проекта № 16.962.2014.

Горбачевский Олег Станиславович, аспирант кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Королёва Марина Юрьевна, д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Delgado M., Lazaro A., Mazo J., Zalba B. Review of phase change material emulsions and microencapsulated phase change material slurries: Materials, heat transfer studies and applications // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2012. – № 16. – P. 253-273.
2. Королева М.Ю., Юртов Е.В. Наноэмульсии: свойства, методы получения и перспективные области применения // Успехи химии. – 2012. – Т. 81. – С. 21-43.
3. Юртов Е.В., Королева М.Ю. Экстракционные жидкие мембраны // Мембраны и мембранные технологии. – 2014. – Т. 4. – № 3. – С. 163.
4. Mueller R.H., Maeder K., Gohla S. Solid lipid nanoparticles (SLN) for controlled drug delivery – a review of the state of the art // European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics. – 2000. – №. 50. – P. 161-177.
5. Фадеева Е.Ю., Наговицына, Т.Ю. Королева М.Ю. Влияние Carbopol 940 на реологические свойства наноэмульсий, стабилизированных неионногенными ПАВ // Успехи в химии и химической технологии. – 2014. – Т. 28. – № 6 (155). – С. 70-72.
6. Горбачевский О.С., Королева М.Ю., Юртов Е.В. Получение парафиновых эмульсий, стабилизированных наночастицами диоксида кремния // Успехи в химии и химической технологии. – 2015. – Т. 29. – № 6 (165). – С. 118-119.

Oleg S. Gorbachevski, Marina Yu. Koroleva*

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

* e-mail: osgorbachevski@gmail.com

EFFECT OF POLYMER STABILIZERS ON THE DISPERSITY OF PARAFFIN WAX EMULSIONS

Abstract

In this paper the aqueous dispersions of paraffin wax particles stabilized by surfactant – cetyl/oleyl alcohol etoxylate Eumulgin O10 and polymer: polyacrylic acid Carbopol ®940 or polyvinyl alcohol (PVA) were investigated. The average size of paraffin particles was ~190 nm in the range of Carbopol ®940 concentrations of 0,047 – 0,33 wt.%. In the case of PVA stabilization particles sizes decreased from 2.5 µm to 460 nm in the range of PVA concentration of 0,2 – 0,5 wt.%. Increasing PVA concentration above 0,5 wt.% led to drastic increase in the sizes of paraffin particles.

Key words: solid paraffin particles, Eumulgin O10, Carbopol ®940, polyvinyl alcohol.

УДК 678.5.06-416:539.21

Д.С. Добровольский, С.И. Маракулин, А.А. Серцова, Е.В.Юртов.*

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

125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

*e-mail: nanomaterial@mail.ru**ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА КРЕМНИЯ И ОКСИДА ЦИНКА НА КАРБОНИЗАЦИЮ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА**

В работе представлены результаты исследований по изучению влияния наночастиц оксида цинка и оксида кремния на величину коксового остатка полиметилметакрилата (ПММА). С этой целью были получены композиционные материалы, содержащие наночастицы оксида цинка, оксида кремния, оксида кремния, модифицированного поверхностно активным веществом (ПАВ), а также оксида цинка покрытого оксидом кремния. Исследование величины коксового остатка образцов композитов на основе ПММА проводили согласно ГОСТ 19932-99. Установлено, что максимальный эффект на термостойкость ПММА оказывают наночастицы оксида кремния, модифицированные ПАВом.

Ключевые слова: оксид цинка, оксид кремния, антипирены, композит, полиметилметакрилат, коксовое число.

Важной характеристикой процесса термоокислительной деструкции композиционных полимерных материалов является величина образующегося карбонизированного остатка [1]. Численно она характеризует массу остатка, образовавшегося под действием температуры на композиционный материал, отнесенного к его первоначальной массе. Коксовый остаток (КО) или коксовая «шапка» создает барьер между пламенем и полимером, что в свою очередь определяет возможность минимизации или полного прекращения дальнейшего горения композитов [2]. Коксовое число характеризует способность углеводородсодержащих веществ к карбонизации и служит одним из критериев их термостойкости.

В работе получали композиционные материалы на основе полиметилметакрилата (ПММА). В качестве наполнителей применяли наночастицы оксида цинка (средний размер 50 нм), наночастицы оксида кремния (средний размер 20 нм), наночастицы оксида цинка, покрытые оболочкой оксида кремния (средний размер 60 нм) и наночастицы оксида кремния, модифицированные цетил триметиламмоний бромидом (СТАВ). Синтез наночастиц оксидов цинка и кремния осуществлялся

согласно методикам, описанным в работах [3,4]. Покрытие частиц оксида цинка оболочкой оксида кремния проводили методом химического осаждения из раствора метасиликата натрия хлороводородной кислотой, в котором наночастицы оксида цинка выступали в качестве центров кристаллизации.

Композиционные материалы на основе ПММА получали методом радикальной полимеризации [5]. Количество вводимого наполнителя составляло 1 масс.%. Исследование величины карбонизированного остатка проводилось согласно ГОСТ 19932-99. Результаты испытаний представлены в таблице 1.

Из полученных результатов видно, что наибольший вклад в значение коксового числа вносит оксид кремния, модифицированный ПАВом. При его введении выход карбонизированных продуктов разложения увеличивается до 4,9 %, по сравнению с чистым полиметилметакрилатом. Наименьшее значение наблюдается при добавлении чистого оксида кремния и оксида цинка с оболочкой оксида кремния. Значения для данных композиций равны 3,0 и 3,1 %, соответственно.

Таблица 1. Значение коксового числа композиционных материалов на основе полиметилметакрилата с различными добавками.

Добавка	Масса композита до термической деструкции, г	Масса остатка композита после термической деструкции, г	Коксовое число, %
Без наполнителя	0,50	0,0	0,0
Оксид кремния	0,49	0,015	3,1
Оксид кремния с ПАВ-ом	0,50	0,025	4,9
Оксид цинка	0,50	0,020	3,9
ZnO@SiO ₂	0,50	0,015	3,0

Различия между значениями карбонизированного остатка для композиций, содержащих оксид цинка и оксид кремния не существенны. Это говорит об одинаковом влиянии данных наполнителей на процессы карбонизации полимера. Значение коксового числа, полученное для композиций, содержащих модифицированные ПАВом частицы оксида кремния больше значения КО для аналогичных частиц без ПАВ. Скорее всего, это связано с изменением заряда поверхности частиц, их меньшей агломерации и более равномерному распределению в матрице ПММА.

Таким образом, полученные результаты работы показывают различное влияние добавок на образование карбонизированного остатка ПММА. Наиболее эффективной добавкой являются наночастицы оксида кремния, модифицированные ПАВом. Увеличение выхода карбонизированного остатка обуславливается равномерным распределением частиц, а так же механизмом сшивки и карбонизации макромолекул полиметилметакрилата под действием высоких температур при введении данного наполнителя.

Юртов Евгений Васильевич член-корреспондент РАН, профессор, доктор химических наук. Ректор РХТУ им. Д.И.Менделеева, заведующий кафедрой наноматериалов и нанотехнологии, Россия, г. Москва

Серцова Александра Анатольевна доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И.Менделеева, кандидат химических наук. Россия, г. Москва

Маракулин Станислав Игоревич аспирант, заведующий лабораторией кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И.Менделеева Россия, г. Москва

Добровольский Денис Сергеевич студент кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И.Менделеева Россия, г. Москва

Литература

1. Sertsova A. A., Koroleva M. Yu., Yurtov E. V., Pravednikova O. B., Dutikova O. S., Gal'braikh L. S. Fire-resistant polymer nanocomposites based on metal oxides and hydroxides// Theoretical Foundations of Chemical Engineering– 2010, – Vol. 44, – No. 5, –pp. 772–777.
2. Серцова А.А., Маракулин С.И., Юртов Е.В. Наночастицы соединений металлов - замедлители горения для полимерных композиционных материалов// Российский химический журнал.–2015 – т.59– №3–с.78-85.
3. Серцова А.А., Королева М.Ю., Юртов Е. В. Синтез наноразмерных добавок для уменьшения горючести полимерных материалов//Успехи в химии и химической технологии. Сб. научных трудов.–М. РХТУ им. Д.И. Менделеева. – Том ХХII–№8.–2008.
4. Добровольский Д.С., Маракулин С.И., Серцова А.А., Юртов Е.В. Получение наночастиц оксида кремния методом контролируемого осаждения из раствора // сб. тезисов докладов сателлитной конференции ХХ Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Волгоград: ВолгГТУ – Т.1.– 2016– с. 223-224.
5. 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.

*Denis S. Dobrovolsky, Stanislav I. Marakulin, Alexandra A. Sertsova, Evgeny V. Yurtov **

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

*e-mail: nanomaterial@mail.ru

THE INFLUENCE OF SILICON OXIDE AND ZINC OXIDE NANOPARTICLES ON THE POLYMETILMETHACRYLATE COKE RESIDUE FORMATION

Abstract

Paper presents the results studies on the influence of nanosized additives on value of carbon residue of poly (methyl methacrylate) (PMMA). To this purpose composites were prepared with contained a nanoparticles of zinc oxide, pure silica and one the modified surface-active substance (i.e. surfactant), and also the zinc oxide with a silicon oxide shell. Research the value of coke composite samples as one of the most important factors determining the stability of the polymer material with thermal exposure, in according with GOST 19932-99. The work established that the maximum effect on thermal stability of PMMA has achieved thanks surfactant of modificate silica.

Key words: Zinc oxide, silicon oxide, flame retardants, composites, poly (methyl methacrylate), coke number.

УДК 66.091.1

Н.К. Сидельников¹, М.П. Зайцева¹, И.С. Гребенников², А.Г. Мурадова¹, Е.В. Юртов¹,
А.Г. Савченко²

¹Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева 125047 Россия, Москва,
Миусская пл., 9

²ФГАОУ ВП государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «Московский институт стали и сплавов»
119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 4

e-mail: zaytseva.maria.1993@mail.ru

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ Fe₃O₄@SiO₂ ТИПА ЯДРО-ОБОЛОЧКА

Проведено исследование влияния соотношения вода/спирт на формирование оболочки SiO₂ на поверхности наночастиц Fe₃O₄. Было выявлено, что изменение соотношения вода/спирт от 1/5 до 1/10 не влияет на толщину оболочки. По результатам просвечивающей электронной микроскопии средняя толщина оболочки SiO₂ не изменяется. Данные ПЭМ коррелируют с данными РФА, где объемная доля диоксида кремния во всех образцах одинакова.

Ключевые слова: оксид железа, наночастицы, магнетит, структура ядро-оболочка.

Наночастицы оксидов железа находят широкое применение в различных областях науки и техники. Модификация поверхности наночастиц оксидов железа неорганическими покрытиями способствует защите их от внешних воздействий (например, от окисления кислородом воздуха) и существенно расширяет практическое применение функциональных материалов. Поэтому актуальным является получение наночастиц структуры типа ядро-оболочка с контролируемой толщиной оболочки SiO₂.

В настоящей работе наночастицы Fe₃O₄ со средним размером 80 нм были получены методом старения при контроле температуры и продолжительности синтеза. Образцы нанопорошков Fe₃O₄ были исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии.

Оболочка SiO₂ на поверхности наночастиц получена модифицированным методом Штобера [1]. Образование оболочки из диоксида кремния на поверхности наночастиц по методу Штобера заключается в гидролизе с последующей поликонденсацией алкоксисилановых групп в водно-спиртовом растворе. В качестве катализатора данного процесса выступает гидроксид аммония. Преимуществами данного метода является то, что он не требует больших материальных затрат, не требует сложного аппаратного оформления, позволяет достаточно точно контролировать толщину оболочки диоксида кремния.

Была приготовлена водно-спиртовая суспензия наночастиц Fe₃O₄. Для этого 45 мг нанопорошка

Fe₃O₄ были смешаны с бидистиллированной водой и изопропиловым спиртом и подвергнуты ультразвуковому воздействию. К суспензии был добавлен гидроксид аммония (20 масс.%), выступавший в качестве катализатора процесса гидролиза. После этого, при интенсивном механическом перемешивании к суспензии был добавлен ТЭОС для получения оболочки диоксида кремния. Перемешивание продолжали в течение 24 часов, после этого осадок был отделен, промыт водой и высушен при комнатной температуре. Таким образом, была получена структура Fe₃O₄@SiO₂ типа ядро-оболочка.

Был проведен ряд экспериментов при варьировании соотношения вода/спирт в системе 1/5 и 1/10, полученная оболочка имела среднюю толщину 44 нм. Средняя толщина оболочки была определена методом ПЭМ.

Качественный и количественный анализ порошков методом рентгенофазового анализа показал, что в покрытых образцах наблюдается присутствие наряду с фазой магнетита (Fe₃O₄) аморфной фазы (на углах 24-30 град.), которой в исходном образце не обнаружено, что свидетельствует о возможном наличии тонкой оболочки диоксида кремния на поверхности частиц магнетита. Было показано, что объемная доля диоксида кремния в образцах одинакова. Также следует отметить постоянство положений линий на рентгенограмме, что свидетельствует об отсутствии воздействия оболочки на структуру ядра-магнетита.

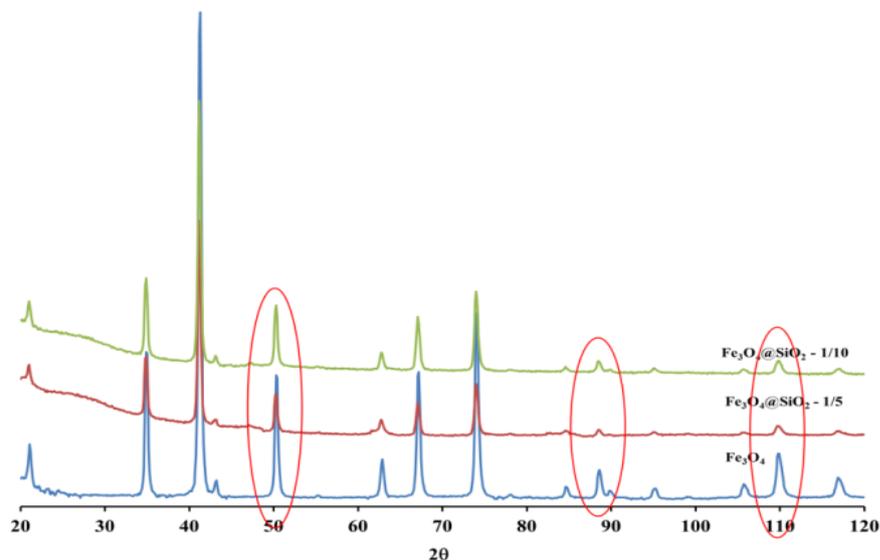


Рис.1 Сравнительный РФА наночастиц Fe_3O_4 и структур $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$

Зайцева Мария Павловна, аспирант и ведущий инженер кафедры наноматериалов и нанотехнологии, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

Сидельников Николай Константинович, студент кафедры наноматериалов и нанотехнологии, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

Мурадова Айтан Галандар кызы, доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

Юртов Евгений Васильевич, и.о. ректора, заведующий кафедрой наноматериалов и нанотехнологии, профессор, член-корр. РАН, доктор химических наук, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

Гребенников Иван Сергеевич, аспирант, инженер 1-категории кафедры физического материаловедения, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Савченко Александр Григорьевич, к.ф.-м.н., заведующий кафедрой Физического материаловедения, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Литература

1. W. Stober, A. Fink Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range // Department of Radiation Biology and Biophysics, Medical School, University of Rochester. - January 1968. Volume 26, Issue 1, Pages 62-69.
2. Geani Maria Ucoski, Fábio Souza Nunes. Metalloporphyrins immobilized on silica-coated Fe_3O_4 nanoparticles: Magnetically recoverable catalysts for the oxidation of organic substrates // Applied Catalysis A: General 459 - 2013, Pages 121–130.
3. Jianfei Zhang, Chengyi Chu, Aihua Sun, Si Ma, Xuanxuan Qiao a, Chongyang Wang, Jianjun Guo, Zhixiang Li, Gaojie Xu Double-sided structural color of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanoparticles under the electric field // Journal of Alloys and Compounds 654. – 2015, Pages 251-256

Nikolay K. Sidelnikov¹, Maria P. Zaytseva¹, Ivan S. Grebennikov², Aytan G. Muradova¹, Evgeny V. Yurtov¹, Alexander G. Savchenko²

¹ Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Miusskaya sq. 9, 125047 Moscow, Russia

² The National University of Science and Technology MISiS 119991 Moscow, Russia. Leninsky av., Москва, e-mail: zaytseva.maria.1993@mail.ru

THE EFFECT OF PARAMETERS ON THE FORMATION OF $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ CORE-SHELL STRUCTURE

Abstract. It was investigated the effect of the ratio of water / alcohol on the formation of SiO_2 coating the surface of Fe_3O_4 nanoparticles. It was found that the change in the ratio water / alcohol of 1/5 to 1/10 does not affect the thickness of the shell. According to the results of transmission electron microscopy, the average thickness of the shell does not change SiO_2 . TEM data correlated with data XRF where the volume fraction of silica in all samples is identical.

Keywords: iron oxide, nanoparticles, magnetite, core-shell

УДК 544.7

С.Ю. Левчишин*, П.Е. Тюлягин, Е.Н. Субчева, Н.М. Мурашова

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

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

* e-mail: cnof@list.ru

ИЗМЕНЕНИЕ ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МИКРОЭМУЛЬСИИ АОТ, СОДЕРЖАЩЕЙ УКСУСНУЮ КИСЛОТУ

Исследовано изменение шероховатости поверхности алюминиевой пластинки в результате травления микроэмульсией «масло в воде» на основе АОТ, содержащей различное количество уксусной кислоты. Показано, что при травлении микроэмульсией, средняя шероховатость поверхности алюминия существенно снижается. Показано незначительное влияние концентрации уксусной кислоты в микроэмульсии на процесс травления в широком диапазоне концентраций кислоты.

Ключевые слова: микроэмульсия, ди-(2-этилгексил)фосфат натрия, АОТ, травление, шероховатость, химическая обработка поверхности металла.

Наноструктурированные жидкие среды (микроэмульсии, мицеллы, лиотропные жидкие кристаллы) являются перспективными системами для химии и химической технологии. Микроэмульсии применяются для очистки поверхностей твёрдых тел от загрязнений, для повышения нефтеотдачи скважин, в строительстве как гидрофобизаторы, для разделения веществ в аналитической химии. Микроэмульсии могут применяться как среды для ферментативных реакций, для проведения полимеризации с получением наноразмерных частиц латексов, для синтеза органических наночастиц и нанокомпозитов, для жидкостной экстракции органических и неорганических веществ [1].

Микроэмульсии – термодинамически устойчивые изотропные дисперсии масла и воды, стабилизированные поверхностно-активным веществом (веществами). Диаметр капель микроэмульсии составляет от нескольких нанометров до десятков нм [1].

На кафедре наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева было предложено использовать микроэмульсию в качестве наноструктурированного носителя действующих веществ (реагентов) для процессов в системе «микроэмульсия – твёрдая фаза». К таким процессам можно отнести микроэмульсионное выщелачивание – метод извлечения металлов из частиц твёрдой фазы с помощью микроэмульсий [2, 3]; и травление микроэмульсией – метод снижения шероховатости поверхности металла при взаимодействии с микроэмульсией [4].

Ранее, на примере травления поверхности никеля микроэмульсией на основе ди-(2-этилгексил)фосфата натрия (Д2ЭГФNa), содержащей соляную кислоту, была показана возможность снижения шероховатости поверхности металла [4]. Бис-(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (АОТ), структурный аналог Д2ЭГФNa, образует микроэмульсии в широком диапазоне концентраций. Микроэмульсионные системы на основе АОТ изучены значительно лучше. Целью

работы являлось изучение влияния концентрации кислоты на изменение шероховатости поверхности алюминия в результате травления микроэмульсией АОТ.

Было изучено влияние содержания уксусной и соляной кислот на область существования обратной микроэмульсии АОТ. Методом титрования при 20 °С было установлено, что микроэмульсия АОТ – керосин – вода, содержащая 1,22 моль/л АОТ и 13,2 моль/л воды, способна включать до 3,88 моль/л уксусной кислоты и до 0,156 моль/л соляной. Поскольку область существования микроэмульсии АОТ содержащей уксусную кислоту шире, дальнейшие исследования проводились в системе АОТ – керосин – уксусная кислота – вода. Согласно данным динамического светорассеяния, размер капель такой микроэмульсии АОТ – керосин – уксусная кислота – вода составлял от 4 до 14 нм.

Процесс травления проводился следующим образом: алюминиевую пластинку погружали в подвешенном состоянии в микроэмульсию. Процесс проводили в закрытом сосуде в течение двух часов при температуре 65 °С и постоянном перемешивании с частотой 1000 об/мин. После травления алюминиевую пластинку последовательно промывали смесью гексан:октанол-1 = 3:1 (об.), этиловым спиртом и водой.

Полученные образцы анализировались методом атомно-силовой спектроскопии на атомно-силовом микроскопе Ntegra Prima (NT-MDT, Россия, Зеленоград). Использовался кантилевер HA_NC Etalon (NT-MDT, Россия). Режим работы – полуконтактный.

Для изучения влияния концентрации кислоты на изменение шероховатости поверхности алюминия провели серию экспериментов с разным составом микроэмульсии. Состав микроэмульсий: $C_{\text{АОТ}} = 1,22$ моль/л; $C_{\text{воды}} = 13,2$ моль/л; $C_{\text{к-ты}} = 0,026, 0,1$ и $3,8$ моль/л. На рис. 1 представлен вид поверхности образцов алюминия после травления микроэмульсией, а также контрольный образец (не подвергнутый травлению). Распределение шероховатости поверхности образцов после

травления и контрольного образца представлено на рис. 2. Средняя шероховатость образцов представлена в табл. 1.

Табл. 1. Средняя шероховатость поверхности образцов алюминия после травления микроэмульсией АОТ.

Суксусной к-ты, моль/л	Средняя шероховатость, нм
0,026	48
0,1	53
3,8	51
контроль	84

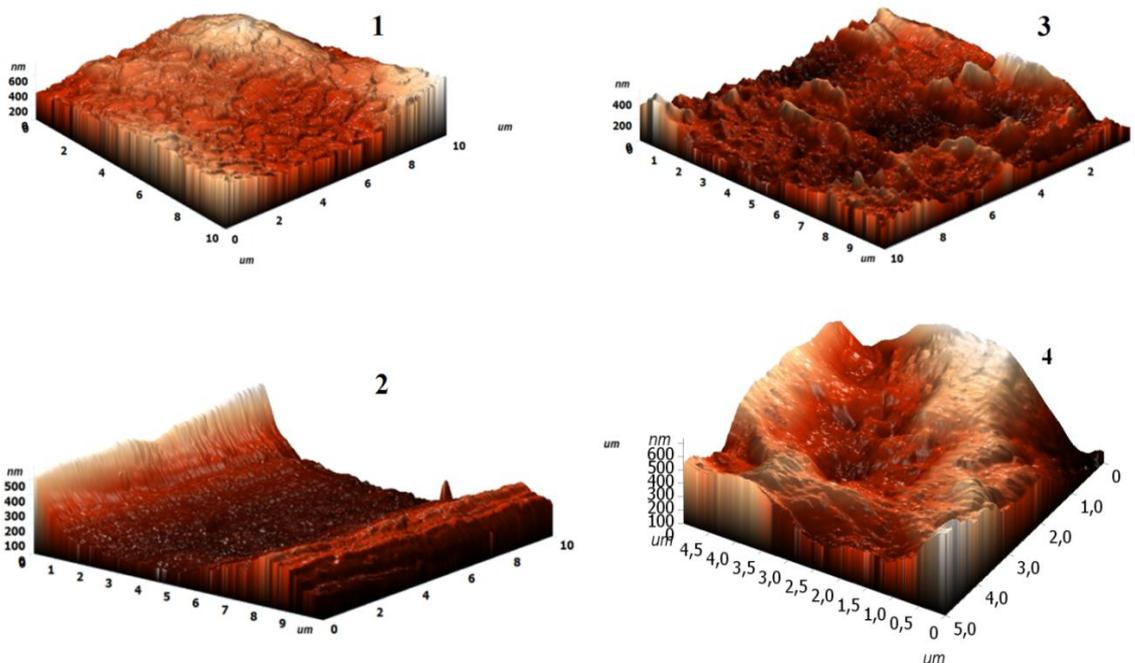


Рис. 1. Вид поверхности алюминия после травления микроэмульсией АОТ, содержащей уксусную кислоту. С_{уксусной к-ты}: 1 – 0,026 моль/л; 2 – 0,1 моль/л; 3 – 3,8 моль/л. 4 - контроль.

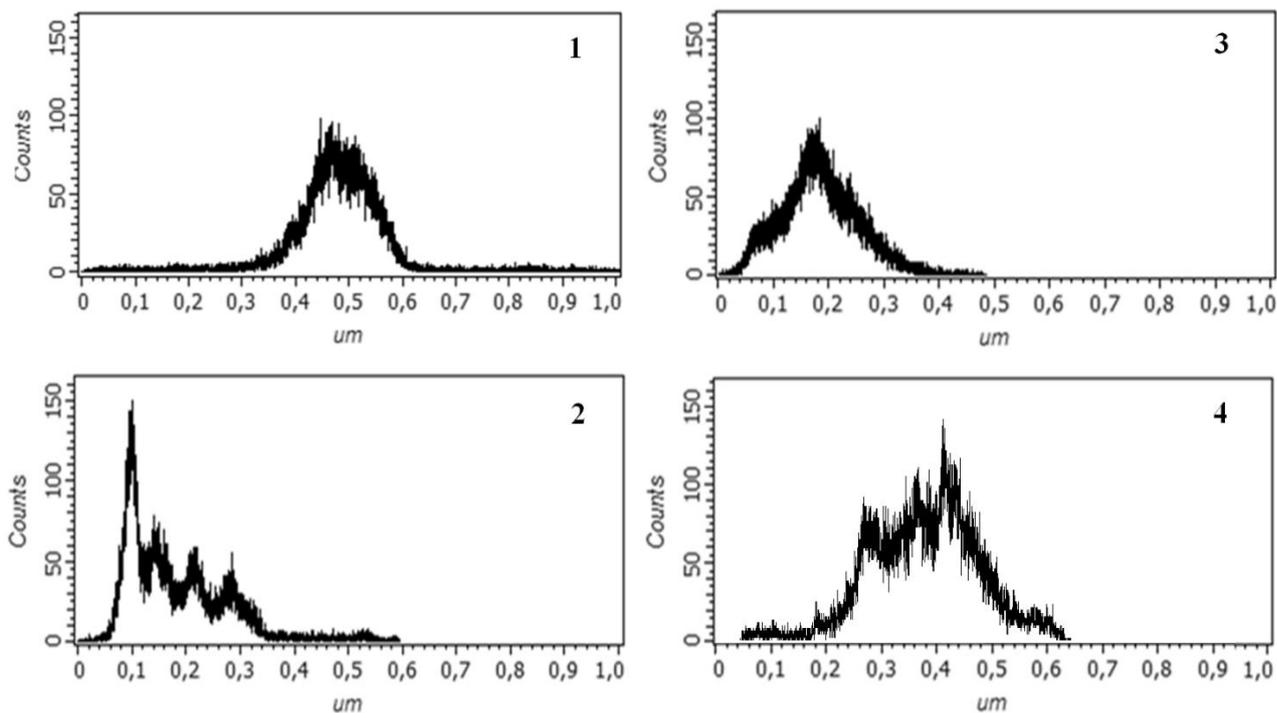


Рис. 2. Распределение шероховатости поверхности образцов алюминия после травления микроэмульсией АОТ. С_{уксусной к-ты}: 1 – 0,026 моль/л; 2 – 0,1 моль/л; 3 – 3,8 моль/л. 4 - контроль.

Из представленных данных видно, что шероховатость поверхность алюминия после травления в данных условиях не зависит от концентрации уксусной кислоты в микроэмульсии в диапазоне от 0,026 до 3,8 моль/л. Стоит отметить, что шероховатость поверхности заметно снижается, что подтверждает полученные ранее результаты по снижению шероховатости металла при действии

наноструктурированной среды – обратной микроэмульсии, содержащей кислоту [4]. Таким образом, наноструктурированные среды можно применять не только для осаждения наночастиц с целью создания покрытия с высокой шероховатостью для повышения площади поверхности [5], но и для снижения шероховатости и получения более гладкой поверхности металла.

Левчишин Станислав Юрьевич к.х.н., старший преподаватель кафедры физической химии

РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Тюлягин Пётр Егорович студент кафедры наноматериалов и нанотехнологии

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

Субчева Елена Николаевна аспирантка кафедры наноматериалов и нанотехнологии

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

Мурашова Наталья Михайловна к.х.н., доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

Литература

1. P. Kumar, K. L. Mittal (Edt.) Handbook of Microemulsion Science and Technology - New York, Basel - Marcel Dekker, Inc., 1999. - 849 p.
2. Мурашова Н.М., Левчишин С.Ю., Юртов Е.В. Микроэмульсии с ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой для выщелачивания цветных металлов из шламов // Химическая технология, 2011, № 7. С. 405-410.
3. Мурашова Н. М., Левчишин С. Ю., Юртов Е. В. Извлечение ионов меди (II) из оксида наноструктурированным реагентом — микроэмульсией ди-(2-этилгексил)фосфата натрия // Химическая технология. 2012. № 1. С. 19-25.
4. 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 / Сб. научных трудов "Успехи в химии и химической технологии", 2014, Т. XXVIII. № 6, с. 58-60.
5. M.T. Todaeva, E.V. Yurtov Preparation of nanostructured nickel coatings using liquid crystal templates based on triton X-100 // Theoretical foundations of chemical engineering, 2015, Vol. 49, No 5, pp. 746 – 749.

Levchishin Stanislav Yurievich, Tiuliagin Peter Egorovich, Subcheva Elena Nikolaevna, Murashova Natalia Michailovna

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

* e-mail: cnof@list.ru

CHANGES OF ROUGHNESS OF ALUMINIUM UNDER THE ACTION OF ACETIC ACID CONTAINING AOT MICROEMULSION

Abstract

Changes of roughness of aluminium surface after the etching by water-in-oil AOT microemulsion acetic acid containing are investigated. It is shown that the etching aluminium with microemulsion significantly reduces the average surface roughness. Also shows a weak influence of acetic acid concentration in the microemulsion on the etching process in a wide range of acid concentrations.

Key words: microemulsion, sodium bis-(2-ethylhexyl)phosphate, AOT, etching, roughness, chemical surface treatment of metals.

УДК 544.35+539.21

В.А. Щербиков*, Ю.А. Салатова, Л.Х. Хасанова, М.Ю. Королёва

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

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

* e-mail: vshcherbakov7@yandex.ru

ВЛИЯНИЕ СОРБИТАНМОНООЛЕАТА НА СТРУКТУРУ ВЫСОКОПОРИСТОГО ПОЛИСТИРОЛА, ПОЛУЧЕННОГО НА ОСНОВЕ ОБРАТНЫХ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Была исследована устойчивость обратных эмульсий состава: стирол/сорбитанмоноолеат/водная фаза с содержанием сорбитанмоноолеата от 0,2 до 6,3 об.%. Установлено, что эмульсии с долей ПАВ менее 0,4 об.% неустойчивы к седиментации и коалесценции, а при доле ПАВ более 2,5 об.% эмульсии неустойчивы только к седиментации. На основе устойчивых обратных эмульсий получены образцы высокопористого полистирола. Оптимальное содержание ПАВ в обратных эмульсиях для получения высокопористой структуры составило 0,4-0,8 об.%. При содержании ПАВ более 0,8 об.% структура высокопористого полистирола была частично разрушенной.

Ключевые слова: высококонцентрированная обратная эмульсия, устойчивость, пористая структура, высокопористый полистирол.

В последние годы значительно возрос интерес к высокопористым материалам, которые являются перспективными для применения в микроэлектронике, мембранных процессах, катализе, хроматографии и др. Одним из способов получения высокопористых полимерных материалов является метод, основанный на полимеризации обратных высококонцентрированных эмульсий. Устойчивые к коалесценции обратные эмульсии с различным содержанием водной фазы применяются в различных отраслях промышленности, фармацевтике, медицине [1, 2] и могут быть использованы для получения пористых материалов [3]. В таких системах, контролируя долю дисперсной фазы и состав [4], становится возможным получать материалы [5] с заданной пористостью.

При создании высокопористых материалов особое внимание уделяется сохранению их прочности, так как с увеличением количества пор, прочность материалов снижается. При получении пористых полимерных материалов на основе обратных эмульсий, предположительно, на структуру пор и, как следствие, прочность материалов может оказывать влияние количество поверхностно-активного вещества, используемого для стабилизации обратных эмульсий.

В данной работе обратные высококонцентрированные эмульсии (ВКЭ) были получены методом высокоэнергетического диспергирования. Доля дисперсной фазы во всех эмульсиях была равна 0,75. Для стабилизации обратных ВКЭ, в качестве поверхностно-активного вещества (ПАВ) использовали Span 80 - сорбитанмоноолеат. Доля ПАВ варьировалась в диапазоне от 0,2 до 6,3 об.% от общего объема эмульсии.

Об устойчивости обратных ВКЭ судили по скорости отслаивания водной и органической фаз при 25 °С. В образцах с долей ПАВ меньше 0,4 об.% наблюдалось быстрое отслаивание водной фазы с последующим расслаиванием эмульсии на две фазы. В образцах с долей ПАВ больше 2,5 об.% наблюдалось отслаивание органической фазы, причем скорость отслаивания органической фазы увеличивалась с ростом доли ПАВ в системе (рис. 1).

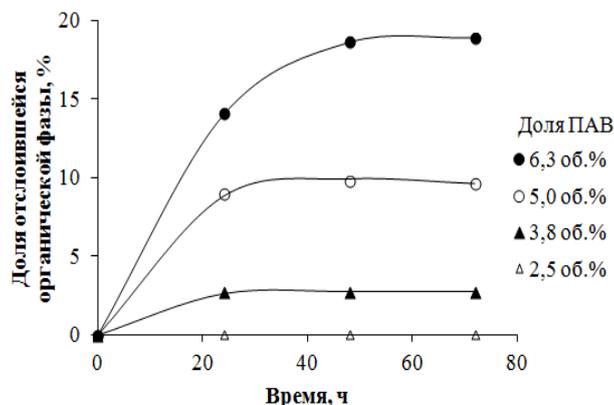


Рис. 1. Кинетические кривые отслаивания органической фазы из эмульсий с разной концентрацией ПАВ

Эмульсии, в которых не наблюдалось отслаивания органической и водной фаз в течение 24 часов, были получены при доле ПАВ от 0,4 до 2,5 об. %.

На основе наиболее устойчивых обратных эмульсий при полимеризации дисперсионной среды, состоящей из мономера, были получены образцы высокопористого полистирола. Для иницирования процесса полимеризации в систему добавляли инициатор полимеризации – персульфат аммония. Процесс полимеризации проводили при 60°C. Дисперсную фазу удаляли посредством лиофильной сушки (FreeZone, Labconco). Для визуализации структуры полученных образцов высокопористого полистирола использовали сканирующий электронный микроскоп (JSM-6510LV, JOEL).

Микрофотографии полученных образцов высокопористого полистирола приведены на рис. 2. Типичной структурой материалов, полученных при полимеризации обратных эмульсий, является присутствие сферических «пустот» и «отверстий». «Пустоты» образуются на месте капель дисперсной фазы при ее удалении. А «отверстия» при частичной коалесценции капель дисперсной фазы в не полностью полимеризованном материале.

По микрофотографиям видно, что образец «А» имел типичную структуру пор, так как в нем присутствовали и «пустоты», и «отверстия». В этом материале не было участков с разрушенными стенками. В образце «Б» присутствовали «пустоты», однако также наблюдались участки с разрушенной структурой. Образцы «В» и «Г» имели в высокой степени разрушенную структуру пор.

Таким образом, с ростом доли ПАВ в обратных эмульсиях наблюдалось ухудшение структуры высокопористого полистирола, получаемого на их основе. Для стабилизации капель дисперсной фазы было использовано маслорастворимое ПАВ – сорбитанмоноолеат. При высоком содержании ПАВ молекулы стабилизатора не только адсорбируются на границе раздела фаз в эмульсии, но и растворяются в дисперсионной среде. Поэтому увеличение доли ПАВ в исследованных эмульсиях приводило к разбавлению мономера, содержащегося в дисперсионной среде, что препятствовало образованию прочной полимерной структуры. Наиболее прочный материал бы получен при доле ПАВ от 0,4 до 0,8 об. %. При дальнейшем увеличении доли ПАВ материал становился хрупким.

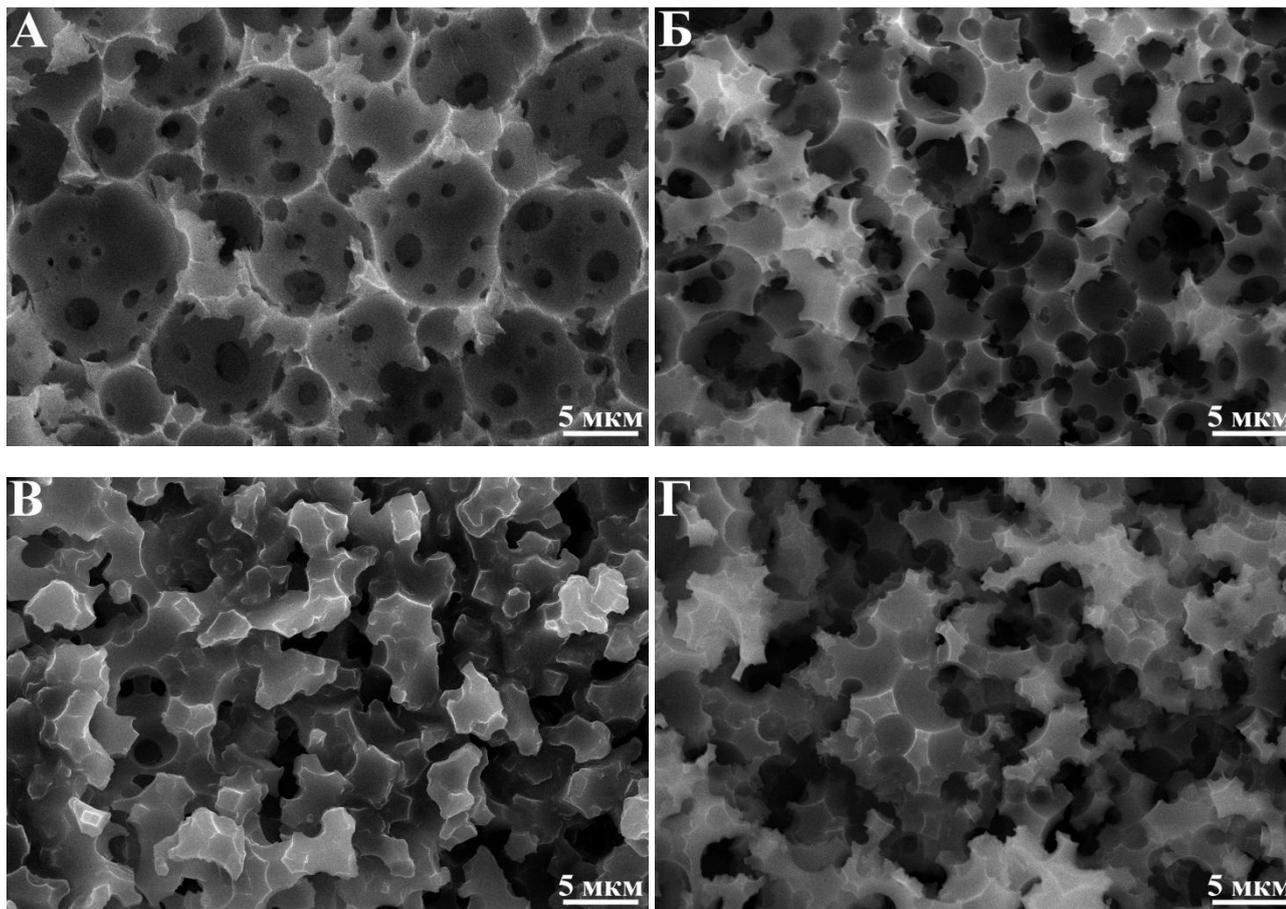


Рис. 2. Микрофотографии пористого полистирола, полученного на основе обратных эмульсий с долей ПАВ 0,4 об. % (А), 0,8 об. % (Б), 1,0 об. % (В), 2,5 об. % (Г)

Работа выполнена с частичным использованием оборудования ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева. При финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части госзадания № 2014/171 и Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе «УМНИК» в рамках договора №9681 от 01 февраля 2016 г.

Щербатов Вячеслав Александрович, магистрант кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Салатова Юлия Александровна, студентка кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Хасанова Ляйсан Ханифовна, студентка кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Королёва Марина Юрьевна, д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Королева М.Ю., Юртов Е.В. Наноэмульсии: свойства, методы получения и перспективные области применения // Успехи химии. – 2012. – Т. 81. – С. 21-43.
2. Юртов Е.В., Королева М.Ю. Экстракционные жидкие мембраны // Мембраны и мембранные технологии. – 2014. – Т. 4. – С. 163.
3. Silverstein M.S. PolyHIPEs: Recent advances in emulsion-templated porous polymers // Progress in Polymer Science. – 2014. – V. 39. – №. 1. – P. 199-234.
4. Yurtov E.V., Koroleva M.Yu. Emulsion for liquid membrane extraction: Properties and peculiarities // ACS Symposium Series № 642: Chemical separations with liquid membranes. – Washington, DC, – 1996, – P. 89-102
5. Чекрыгина М.Ю., Королёва М.Ю. Получение пористого полистирола на основе высококонцентрированных обратных эмульсий // Успехи в химии и химической технологии. — 2013. – Т. 27. – № 6. – С. 128-131.

Shcherbakov Vyacheslav Alexandrovich, Salatova Julia Alexandrovna, Khasanova Lyaysan Khanifovna, Koroleva Marina Yurievna*

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

** e-mail: vshcherbakov7@yandex.ru*

THE EFFECT OF SORBITAN MONOOLEATE ON THE STRUCTURE OF A HIGHLY POROUS POLYSTYRENE OBTAINED FROM THE HIGHLY CONCENTRATED W/O EMULSIONS

Abstract

The stability of W/O emulsion styrene / sorbitan monooleate / water with sorbitan monooleate concentration from 0.2 to 6.3 vol%. was investigated. It was established that emulsions with a surfactant concentration less than 0.4 vol.% are unstable towards sedimentation and coalescence, and ones with surfactant concentration above 2.5 vol.% are unstable towards sedimentation only. Highly porous polystyrene was obtained from stable W/O emulsions. Surfactant concentration in W/O emulsion that is optimal for preparation of highly porous polystyrene was 0.4-0.8 vol.%. If the concentration of surfactant is above 0.8 vol.% the structure of highly porous polystyrene was partially damaged.

Key words: concentrated W/O emulsion, stability, porous structure, highly porous polystyrene.

УДК 541.18

Е.Н. Голубина*, Н.Ф. Кизим, Е.В. Синюгина

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.

* e-mail: Elena-Golubina@mail.ru

ГИДРОФОБНОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ МАТЕРИАЛОМ НА ОСНОВЕ ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФАТА ЛАНТАНОИДА

Изучено влияние природы растворителя, извлекаемого элемента, числа нанесений на поверхность носителя (стеклянная пластинка, алюминиевый провод) материала межфазных образований, формирующегося в системе водный раствор соли редкоземельного элемента / раствор ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты в предельном углеводороде, на величину краевого угла смачивания. Установлено, что с увеличением времени формирования гидрофобность модифицированной поверхности повышается; краевой угол смачивания достигает 140°. Проведена оценка сохранения гидрофобности модифицированной поверхности алюминиевого провода в атмосферных условиях.

Ключевые слова: гидрофобность, краевой угол смачивания, межфазные образования, элемент редкоземельный

Возможность создания новых материалов с уникальными свойствами на основе наноразмерных частиц вызывает постоянный интерес у исследователей и практиков. Известно, в частности, что материалы на основе наночастиц соединений редкоземельных элементов обладают уникальными оптическими и магнитными свойствами [1, 2]. Оптические свойства этих материалов и биосовместимость [3, 4] привлекают внимание ученых и инженеров, специализирующихся в области биологических наук и медицины [5, 6]. Для детектирования биомолекул и получения изображений исследователи активно используют наночастицы, легированные ионами редкоземельных металлов. Варианты применения наночастиц на основе редкоземельных металлов *in vitro* рассмотрены в работе [7]. Известно также, что с помощью этих материалов можно модифицировать твердые поверхности, придавая им различную смачиваемость.

Ранее нами [9, 10] показано, что материал межфазных образований, формирующийся в экстракционной системе водный раствор соли редкоземельного элемента / раствор ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты в растворителе не смешивающемся с водой, нанесенный на стеклянную подложку, проявляет гидрофобные свойства при использовании в качестве растворителя экстракционного реагента гептана и определены условия, при которых можно получить покрытие с величиной краевого угла смачивания до 120°.

Целью настоящей работы являлось повышение гидрофобности модифицированной поверхности путем нанесения материала межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)фосфатов лантаноидов.

В процессе экстракции редкоземельных элементов (РЗЭ) растворами ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) на межфазной границе образуется средняя соль ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида, нерастворимая ни в водной, ни в органической фазах и накапливается в переходной области. В органическую фазу переходит кислая соль, образующаяся в

результате дальнейшего взаимодействия средней соли с экстракционным реагентом. Формирующийся в переходном слое экстракционной системы материал включает частицы наноразмерного диапазона, что было установлено ранее. Межфазные образования могут быть извлечены из системы. Метод извлечения ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида из переходного слоя экстракционной системы и перенос его на подложку аналогичен методу получения пленок Лэнгмюра - Блоджетт и описан в [8]. Для оценки гидрофобных свойств модифицированной поверхности измеряли краевой угол смачивания, который рассчитывали на основании найденных с помощью катетометра диаметра и высоты капли воды, помещенной на модифицированную поверхность.

Увеличить гидрофобность покрытия (рис. 1) удалось путем использования растворителя экстракционного реагента с большей длиной углеводородной цепи. Однако при этом уменьшается адгезионная способность материала и ухудшается равномерность покрытия; оно становится менее ровным и местами растрескивается. Экстремальную зависимость краевого угла смачивания от времени формирования межфазного образования (рис. 1), проявляющуюся при использовании декана в качестве разбавителя экстракционного реагента, связываем с явлением синерезиса. Высвобождение воды из состава материала происходит в результате уплотнения пространственной структурной сетки, образованной частицами дисперсной фазы.

Казалось бы, что гидрофобность модифицируемой поверхности можно улучшить, увеличивая число нанесений материала межфазных образований. Второе покрытие действительно увеличивает гидрофобность модифицируемой поверхности, но третье – приводит к снижению гидрофобности (рис. 2). По-видимому, это вызвано поверхностно-активными свойствами ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида и изменением ориентации частиц вблизи поверхности. При втором нанесении краевой угол смачивания модифицированной поверхности повышается до 140°.

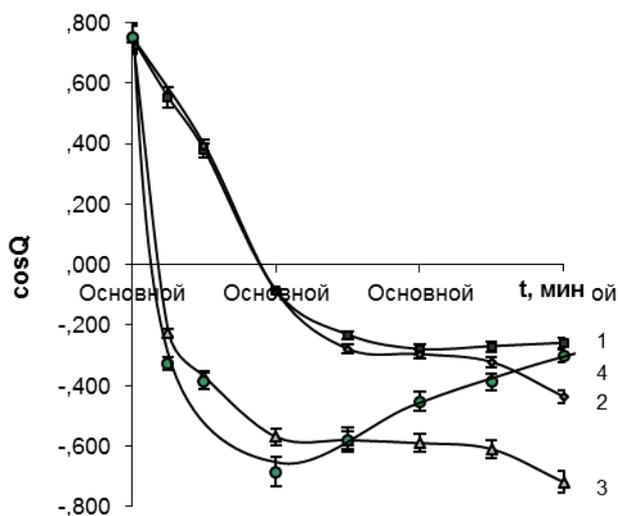


Рис. 1. Влияние природы растворителя на краевой угол смачивания при нанесении материала межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)фосфата гольмия. Система: 0,1 М водный раствор Ho(III) pH 5,3 / 0,05 М Д2ЭГФК в гексане (1), гептане (2), нонане (3), декане (4)

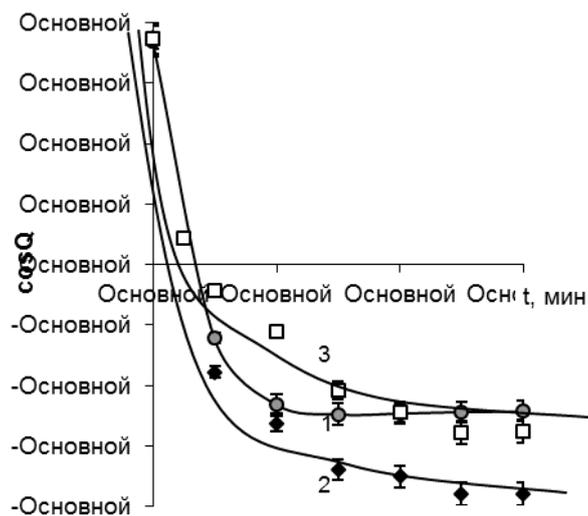


Рис. 2. Изменение краевого угла смачивания во времени. Система: 0,1 М водный раствор Er(III) pH 5,3 / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане. Число покрытий (нанесений межфазных образований): 1 (1); 2 (2); 3 (3)

В ряду изученных покрытий материалом межфазных образований в системах с РЗЭ (Pr(III), Nd(III), Eu(III), Dy(III), Ho(III), Er(III)) гидрофобность выше в случае материала межфазных образований на основе РЗЭ иттриевой подгруппы, ввиду более высокой кристалличности, однако более равномерное покрытие наблюдается для материала межфазных образований на основе элементов цериевой подгруппы, обладающего гелеобразными свойствами.

Нанесение материала на поверхность алюминия позволяет модифицировать ее, придавая ей водоотталкивающую способность. Алюминиевый провод, покрытый тонкой пленкой материала межфазных образований, в атмосферных условиях характеризуется постоянством гидрофобности в морозное время и снижается в период дождей (табл.). Первая неделя испытаний сопровождалась сильными дождями и толщина материала межфазных образований уменьшилась на 12 %; кроме того уменьшилась и величина краевого угла смачивания. Далее температура воздуха изменялась в пределах $-20 \div -10$ °С. Материал межфазных образований на основе РЗЭ иттриевой подгруппы оказался более устойчивым, тогда как на основе РЗЭ цериевой подгруппы – менее (табл.).

Таблица. Изменение краевого угла смачивания во времени

День испытания	1	8	15	45
Краевой угол смачивания алюминиевого провода покрытого материалом на основе Pr(III) (θ), °	97	93	92	72
Краевой угол смачивания алюминиевого провода покрытого материалом на основе Ho(III) (θ), °	120	99	99	93

На рис. 3 представлены фотографические изображения модифицированной поверхности алюминиевых проводов с модифицированной поверхностью. Снег не прилипает к модифицированной поверхности.

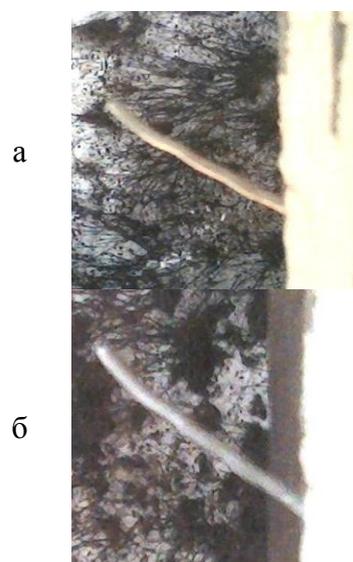


Рис. 3. Изображения алюминиевого провода покрытого материалом межфазных образований на основе празеодима (а) или эрбия (б)

Таким образом, величина краевого угла смачивания модифицированной поверхности зависит от числа нанесенных слоев, природы растворителя экстракционного реагента и извлекаемого элемента. Гидрофобность модифицированной поверхности увеличивается со временем выдержки подложки в межфазной области экстракционной системы, кроме системы с деканом, для которой зависимость проходит через минимум.

Голубина Елена Николаевна – д.х.н., и.о. профессора кафедры «Фундаментальная химия» НИ РХТУ им. Д.И. Менделеева

Кизим Николай Федорович – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой «Фундаментальная химия» НИ РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Синюгина Евгения Вячеславовна – магистрант РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Литература

1. Кособудский И.Д., Ушаков Н.М., Юрков Г.Ю. Введение в химию и физику наноразмерных объектов — Саратов: СГТУ, 2007. — 182 с.
2. Rare earth coordination chemistry: fundamentals and applications — Singapore. Edited by Chunhui Huang: Wiley, 2010.
3. Sun Y., Yu M., Liang S. et.al. Fluorine-18 labeled rare-earth nanoparticles for positron emission tomography (PET) imaging of sentinel lymph node // *Biomaterials*. 2011. V. 32. P. 2999–3007.
4. Kumar R., Nyk M., Ohulchansky T.Y. et. al. Combined optical and MR bioimaging using rare earth ion doped NaYF₄ nanocrystals // *Adv Funct Mater*. 2009. V. 19. No. 6. P. 853–859.
5. Wang F, Liu X. G. Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals // *Chem Soc Rev*. 2009. V. 38, No. 4. P. 976–989.
6. Wang C, Cheng L, Liu Z. Drug delivery with upconversion nanoparticles for multi-functional targeted cancer cell imaging and therapy // *Biomaterials*. 2011. V. 32. No. 4. P. 1110–1120.
7. Bouzigues C., Gacoin T., Alexandrou A. Biomedical applications of rare-earth based nanoparticles // *ACS Nano*. 2011. V. 5. No. 11. P. 8488–8505.
8. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. Способ получения лантаноидной соли ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты: пат. 2534012 Рос. Федерация. № 2013132949/04; заявл. 17.07.13; опубл. 27.11.2014, Бюл. № 33. 10 с.
9. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н., Чекмарев А.М. Свойства материала, образующегося в переходном слое экстракционной системы при извлечении редкоземельных элементов // *Журн. физич. химии*. 2013. Т. 87. № 3. С. 517-522.
10. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф., Чекмарев А.М. Свойства межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида // *Журн. физич. химии*. 2014. Т. 88. № 9. С. 1429 - 1434.

*Golubina Elena Nicolaevna**, *Kizim Nicolay Fedorovich*, *Sinyugina Evgenya Vyacheslavovna*

Novomoskovsk Institute of Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Novomoskovsk

* e-mail: Elena-Golubina@mail.ru

HYDROPHOBIC SURFACE MODIFIED MATERIALS BASED DI- (2-ETHYLHEXYL) PHOSPHATE LANTHANIDES

Abstract

The influence of the nature of the solvent, the extracted element, the number of applications on a support surface (glass plate, an aluminum wire) interfacial material formations already formed aqueous solution of a salt of rare earth element / solution of di- (2-ethylhexyl) phosphoric acid in the hydrocarbon, an amount edge wetting angle. It is found that with increasing time of forming the modified surface hydrophobicity increases; contact angle reaches 140 °. Evaluation of conservation of hydrophobicity of the modified surface of the aluminum wire in atmospheric conditions.

Keywords: hydrophobicity, contact angle, interfacial formation, a rare earth element

УДК 678.5.06-416:539.21

С.А. Шевель, С.И. Маракулин, А.А. Серцова, Е.В.Юртов.*

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

125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

*e-mail: nanomaterial@mail.ru**СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ БОРАТА ЦИНКА СТЕРЖНЕОБРАЗНОЙ ФОРМЫ**

В работе представлены результаты исследований, направленных на разработку методов получения наночастиц бората цинка стержнеобразной формы. В основе синтеза был взят метод, основанный на процессах хемосорбции, протекающих в жидких средах с использованием в качестве прекурсоров наностержней оксида цинка различных размеров и формы и борной кислоты. Визуализация полученных образцов осуществлялась при помощи просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, качественный состав продукта оценивали при помощи рентгенофазового анализа. Установлено, что формированию структур бората цинка способствует использование в качестве основы синтеза стержней оксида цинка с наименьшими размерами.

Ключевые слова: наностержни оксида цинка, наностержни бората цинка, антипирены, полифункциональный наполнитель

Наиболее эффективным способом снижения горючести полимерных материалов является использование в качестве наполнителей специальных соединений – антипиренов [1]. Одним из широко используемых промышленных антипиренов на сегодняшний день является гидратированный борат цинка.

Дегидратация бората цинка начинается при температуре 290 °С. При этом в диапазоне температур 290°С – 450°С борат цинка теряет порядка 14 % своей массы за счет высвобождения слабосвязанной и кристаллизованной воды [2]. В отличие от большинства других антипиренов (оксиды металлов, фосфо- и галогенсодержащие вещества) борат цинка способствует формированию твердого остатка в горящем полимере. Этот остаток является огнестойким и может предотвратить дальнейшее прогорание композита.

Кроме того, этот слой уменьшает выброс горючих газов, поскольку при горении и окислении полимеров; бораты цинка разлагаются эндотермически и высвободившееся тепло поглощается испаренной водой, эта испаренная вода разбавляет кислород и газообразные горючие компоненты. Частицы цинка в конденсированной фазе вызывают выработку алифатических

углеводородов, а не бензола и других ароматических соединений, которые вызывают увеличение сшивающих реакций и приводит к увеличению дымоподавления [3].

Помимо состава используемого в качестве антипирена вещества важную роль на огне- и термостойкие характеристики композита играет его дисперсность, а форма наполнителя способна оказывать армирующий эффект на матрицу полимерного материала. Таким образом, важной задачей является синтез наночастиц бората цинка стержнеобразной формы, с целью создания на его основе эффективного полифункционального наполнителя.

В качестве методов синтеза был выбран способ, описываемый в работе [4], согласно которому основой синтеза бората цинка служат частицы оксида цинка, полученные методами химического осаждения из раствора. Изображения полученных в работе стержней оксида цинка, используемых в качестве прекурсора для бората цинка, представлены на рисунке 1. Качественный состав полученных образцов исследовали при помощи рентгенофазового анализа. Результаты исследований представлены на рисунке 2.

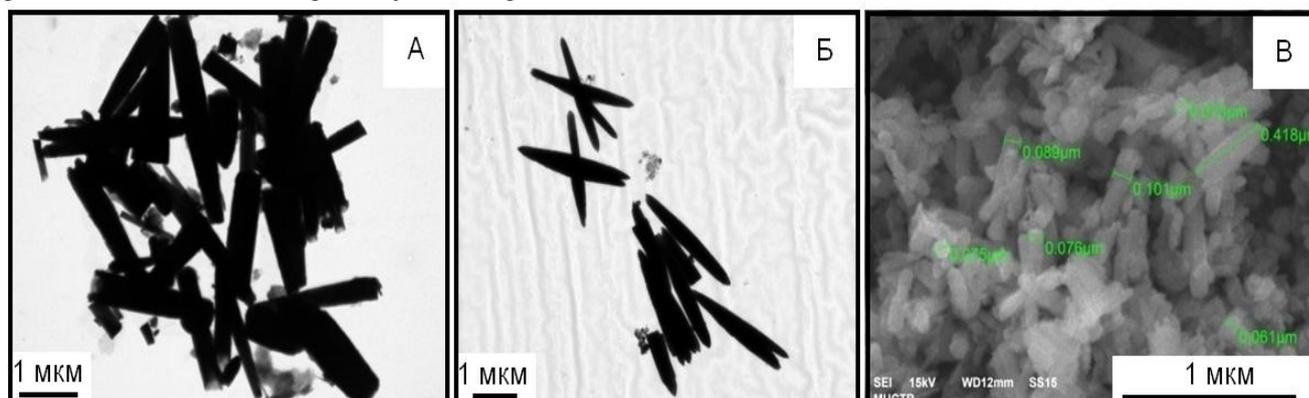


Рис. 1. А - СЭМ изображение оксида цинка с размерами стержней 3х0,5 мкм, Б - СЭМ изображение оксида цинка с размерами стержней 2х0,3 мкм, А - СЭМ изображение оксида цинка с размерами стержней 80х400 нм.

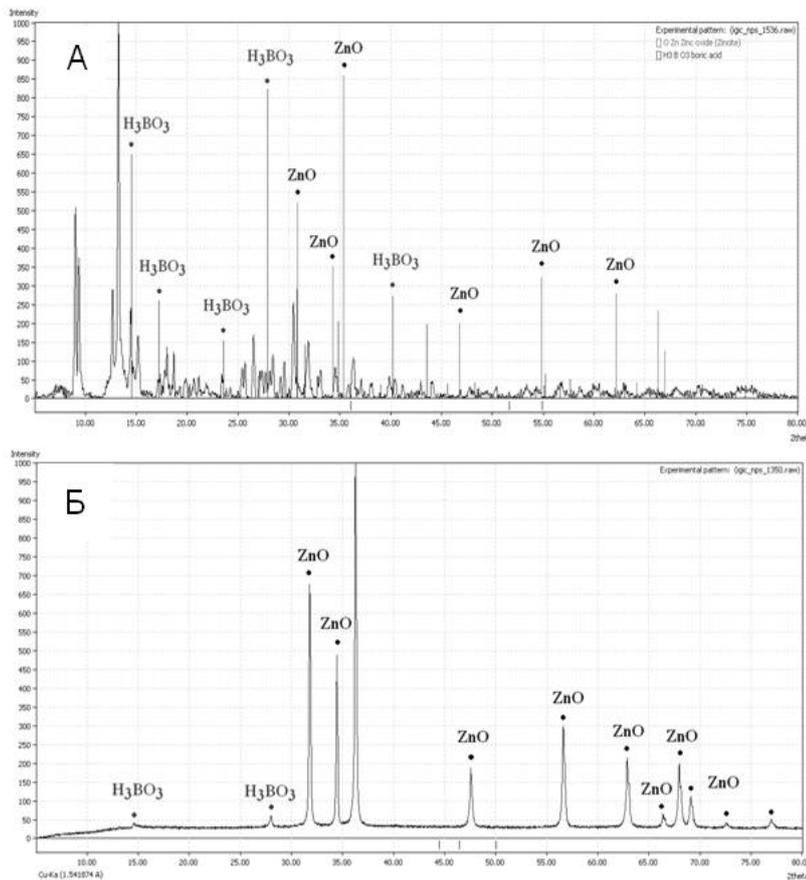


Рис.2. РФА анализ образцов бората цинка, полученных на основе А – стержней оксида цинка с размерами 2x0,3 мкм, Б - стержней оксида цинка с размерами 80x400 нм.

Согласно полученным данным, при использовании в качестве прекурсоров стержней оксида цинка размером 3x0,5 мкм и формирование структуры бората цинка не происходит. На рентгенограмме образца, полученного из оксида цинка размером 2x0,3 мкм, изображенной на рисунке 2.Б, присутствуют пики, характерные только оксиду цинка и борной кислоте. При использовании в качестве основы синтеза стержней оксида цинка меньшего размера (80x400 нм) на рентгенограмме (рис. 2.А) помимо пиков слабой интенсивности, характерных для используемых в синтезе реагентов, появляются пики, относящиеся к структуре бората цинка.

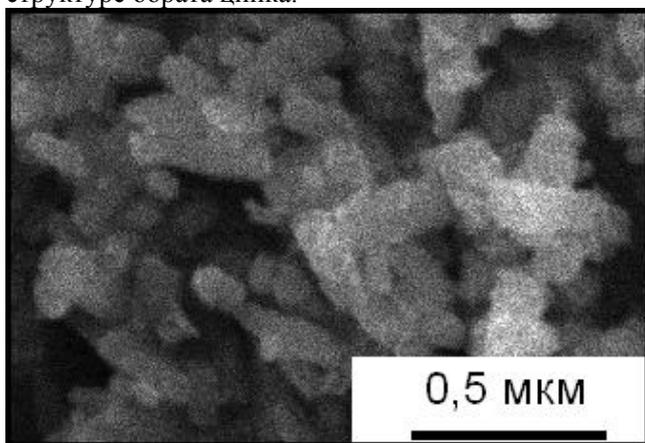


Рис.3. СЭМ изображение образцов бората цинка, полученных на основе наностержней оксида цинка с размером частиц 80x400 нм.

На рисунке 3 изображены снимки образцов бората цинка, сделанные с помощью сканирующей электронной микроскопии. Полученные частицы бората цинка имеют стержнеобразную форму. Средний диаметр стержней составляет порядка 90 нм, а длина – 400 нм.

На основании полученных данных, можно сделать вывод, что частицы оксида цинка, используемые в качестве основы для получения стержней бората цинка, в ходе процессов хемосорбции взаимодействуют с анионами борной кислоты, образуя на поверхности частиц связь «оксид цинка – оксид бора», формируя структуру бората.

Полученные в результате работы образцы бората цинка стержнеобразной формы могут быть использованы в качестве эффективных полифункциональных наполнителей для полимерных материалов, как в чистом виде, так и в качестве синергетической добавки для фосфоросодержащих антипиренов. Оказывая, при введении в матрицу, огнезамедляющий эффект за счет состава и дисперсности частиц, а так же увеличивая физико-механические свойства конечных композиционных материалов, за счет армирования матрицы.

Работа выполнена при поддержке ФГБУ «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» в рамках договора (соглашения) № 9883ГУ2015 от 10.03.2016 о предоставлении гранта на выполнение научно-исследовательских работ.

Юртов Евгений Васильевич член-корреспондент РАН, профессор, доктор химических наук. Заведующий кафедрой наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И.Менделеева, Россия, г. Москва

Серцова Александра Анатольевна доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И.Менделеева, кандидат химических наук. Россия, г. Москва

Маракулин Станислав Игоревич аспирант, заведующий лабораторией кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И.Менделеева Россия, г. Москва

Шевель Сергей Александрович студент кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И.Менделеева Россия, г. Москва

Литература

1. Серцова А.А., Маракулин С.И., Юртов Е.В. Наночастицы соединений металлов - замедлители горения для полимерных композиционных материалов. Российский химический журнал, 2015, т.59, №3, с.78-85.
2. Annamalai Pratheep Kumar, Dilip Depan, Namrata Singh Tomer. Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization—Trends and future perspectives. Progress in Polymer Science 34 (2009) 479–515.
3. Матвеев М.Д., Маракулин С.И., Серцова А.А., Юртов Е.В. «Влияние микро- и наночастиц бората цинка на горючесть композиционных материалов на основе полиметилметакрилата» // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том 29, № 6– РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2015, с. 99-101.
4. Маракулин С.И., Серцова А.А., Юртов Е.В. Получение наночастиц бората цинка // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том 27, № 6 (146) – РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2013, с. 107-109.

*Sergey A. Shevel`, Stanislav I. Marakulin, Alexandra A. Sertsova, Evgeny V. Yurtov **

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

*e-mail: nanomaterial@mail.ru

SYNTHESIS OF NANORODS OF ZINC BORATE

Abstract

The paper presents the results of research aimed at developing methods for obtaining nanorods of zinc borate. The method of synthesis was based on chemisorption processes occurring in the liquid media using as precursors nanorods of zinc oxide with different sizes and shapes, and boric acid. Visualization of the samples was carried out by transmission and scanning electron microscopy, the qualitative composition of the product was evaluated by X-ray diffraction. It has been established that formation of structures of zinc borate is possible using of zinc oxide nanorods with the smallest dimensions.

Key words: zinc oxide nanorods, zinc borate nanorods, flame retardants, polyfunctional fillers.

УДК 544.773.33

М.Ю. Костюченко*, Р.Н. Юсупова, Н.М. Мурашова

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

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

* e-mail: m1993-14-05@yandex.ru

ВЛИЯНИЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ НА ВЯЗКОСТЬ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ТРАНСДЕРМАЛЬНОЙ ДОСТАВКИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Изучено влияние жирных и эфирных растительных масел на вязкость жидкокристаллической композиции на основе лецитина. Показано, что при повышении концентрации эфирного масла чайного дерева от 0 мас. % до 5 мас. % в системе фосфолипидный концентрат «Мослецитин» - вазелиновое масло -масло чайного дерева - вода вязкость композиции снижается в 14 раз. Вязкость жидких кристаллов в системе лецитин - жирное растительное масло - эфирное масло - вода зависит как от вида эфирного масла, так и от вида жирного растительного масла. В то же время в системе лецитин - вазелиновое масло - эфирное масло - воды вязкость жидкокристаллической композиции практически не зависит от вида эфирного масла.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, лецитин, растительные масла, вязкость, композиция для трансдермальной доставки веществ.

Перспективными носителями лекарственных веществ для медицины и косметики являются наноструктуры лецитина и других природных фосфолипидов. Наноматериалы для медицины на основе лецитина обладают такими достоинствами, как не токсичность и биосовместимость, возможность солюбилизации активных веществ, способность ускорять транспорт через кожу. Это делает их перспективными для широкого применения. Разработано и запатентовано большое количество препаратов на основе фосфолипидных липосом, некоторые из них уже находятся на стадии клинических испытаний и сертификации, отдельные препараты уже выходят на рынок. Предложены и запатентованные качества наноматериалов для направленного транспорта лекарственных веществ термодинамически устойчивые системы – лецитиновые органогели, существующие в системах лецитин – неполярный органический растворитель – вода в области низких концентраций воды [1].

Актуальной задачей является поиск и изучение термодинамически устойчивых структур лецитина, которые могут существовать в системах вода – масло – ПАВ в области средних и высоких концентраций воды. Такой структурой могут стать жидкие кристаллы лецитина. Лиотропные жидкие кристаллы лецитина на основе доступных по цене фосфолипидных концентратов, сочетающие в себе достоинства липосом и лецитиновых органогелей, могут быть востребованы как носители лекарственных веществ. Например, была изучена область существования и свойства жидких кристаллов в системе лецитин - вазелиновое масло - вода, которые предлагались в качестве основы для медицинских средств [2,3].

Ранее была разработана жидкокристаллическая композиция для трансдермальной доставки биологически активных веществ, которая содержит фосфолипидный концентрат, воду и комбинацию

растительного жирного и растительного эфирного масла [4]. Вазелиновое масло является нефтепродуктом, плохо впитывается и образует жирную пленку на коже, поэтому его заменили на жирные и эфирные масла. При выборе масел учитывались такие параметры, как не токсичность, использование его в медицине и косметических препаратах, невысокая стоимость. Масло должно способствовать регенерации кожи, быть гипоаллергенным и не вызывать раздражения кожи. Поэтому в работе использованы в работе натуральные жирные масла (масло авокадо, масло арганы, масло виноградных косточек, масло жожоба) и эфирные масла (масло чайного дерева, масло лаванды, масло розового дерева).

Жирные растительные масла имеют разный жирнокислотный состав триглицеридов (олеиновая кислота 36-80% масс., пальмитиновая кислота 7-32% масс. и др.), эфирные масла имеют разный набор терпенов (монотерпены до 50 % масс., дитерпены до 40 % масс. и др.). Поэтому масла могут по разному влиять на физико-химические свойства композиции, в том числе на вязкость. Целью работы является изучение влияния растительных масел на вязкость жидкокристаллической композиции на основе лецитина.

Для получения жидких кристаллов были использованы: фосфолипидный концентрат "Мослецитин" (ООО «ВИТАПРОМ»), медицинское вазелиновое масло, жирные растительные масла: масло авокадо, масло арганы, масло виноградных косточек, масло жожоба (ООО «Ботаника»), эфирные масла: масло чайного дерева, масло лаванды, масло розового дерева (ООО «Ботаника»). Полученные образцы были изучены методом поляризационной микроскопии, все образцы имели жидкокристаллическую структуру.

Поскольку жидкие кристаллы являются неньютоновскими жидкостями, их вязкость

необходимо исследовать в максимально широком диапазоне скоростей сдвига. Была изучена вязкость образцов в диапазоне скоростей сдвига от 0,167 до 900 с помощью вискозиметра Реотест 2 (Германия).

Исследовано влияние концентрации эфирного масла на вязкость жидких кристаллов на примере масла чайного дерева. Все образцы содержали 70 % фосфолипидного концентрата «Мослецитин», 15 % воды, от 10 до 15 % вазелинового масла и от 0 до 5 % масла чайного дерева. Результаты приведены на рис. 1.

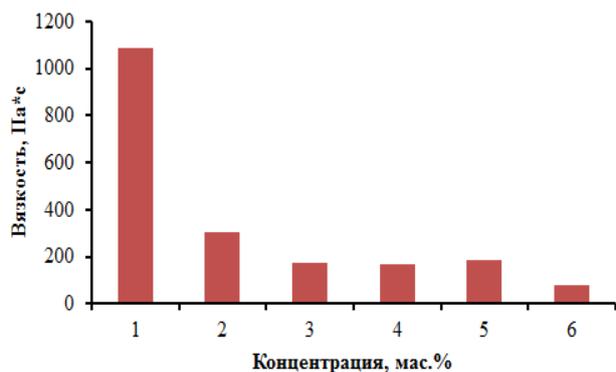


Рис.1. Вязкость жидких кристаллов в зависимости от концентрации масла чайного дерева при скорости сдвига 10 с^{-1}

Таким образом, при повышении концентрации масла чайного дерева от 0 мас. % до 5 мас. % в системе «Мослецитин» - вазелиновое масло - масло чайного дерева - вода вязкость снижается в 14 раз.

Жирные и эфирные масла, полученные из разных природных источников, имеют различный химический состав и могут по-разному влиять на вязкость композиции. Для того, чтобы оценить влияние различных жирных и эфирных масел на вязкость жидких кристаллов в системе лецитин - масло - вода, была изучена вязкость образцов в диапазоне скоростей сдвига от 5,56 до 180 с^{-1} при температуре 25°C . Результаты представлены на рис. 2.

Как видно из рисунка 2А, вязкость жидких кристаллов в системе лецитин - вазелиновое масло - эфирное масло - вода практически не зависит от вида эфирного масла во всем изученном диапазоне скоростей сдвига. Если заменить в составе образцов вазелиновое масло на жирное растительное масло, то наблюдается зависимость вязкости композиции от вида эфирного масла (рис.2В). По способности увеличивать вязкость жидких кристаллов в системе лецитин - жирное растительное масло - эфирное масло - вода эфирные масла можно расположить в следующем порядке: масло чайного дерева, масло розового дерева, масло лаванды.

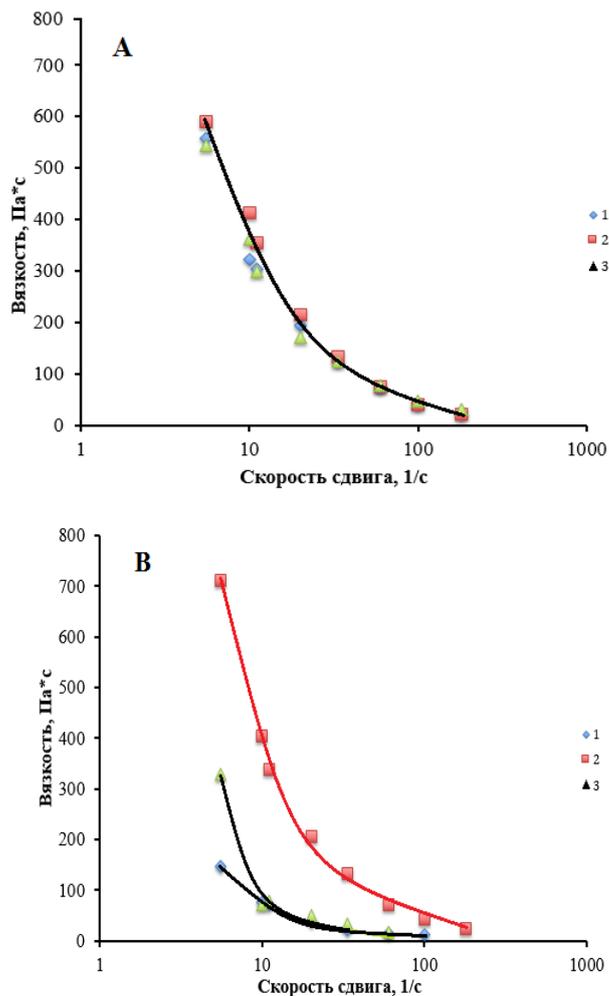


Рис.2. Зависимость вязкости от скорости сдвига для образцов жидких кристаллов при 25°C . Составы образцов (мас. %): А: 1- «Мослецитин»-70, вазелиновое масло-10, масло чайного дерева-5, вода-15; 2 - «Мослецитин»-70, вазелиновое масло-10, масло лаванды-5, вода-15; 3 - «Мослецитин»-70, вазелиновое масло-10, масло розового дерева -5, вода-15. В: 1- «Мослецитин»-70, масло авокадо-10, масло чайного дерева-5, вода-15; 2 - «Мослецитин»-70, масло авокадо-10, масло лаванды-5, вода-15; 3 - «Мослецитин»-70, масло авокадо-10, масло розового дерева-5, вода-15

Различие в степени влияния эфирных масел на вязкость жидких кристаллов лецитина, содержащих вазелиновое или растительное масло, можно объяснить более сложным химическим составом растительных масел по сравнению с вазелиновым. Разная вязкость жидких кристаллов с разными эфирными маслами обусловлена различным набором терпенов в этих маслах.

Если в состав образцов жидкокристаллической композиции входит эфирное масло (на примере масла розового дерева) и различные жирные растительные масла, то наблюдается зависимость вязкости композиции от вида жирного масла. По способности увеличивать вязкость жидких кристаллов в системе лецитин - жирное растительное масло - эфирное масло - вода жирные масла можно расположить в следующем порядке: масло арганы, масло жожоба, масло виноградных

косточек. Это подтверждает предположение о влиянии сочетания сложных по составу жирных и эфирных масел на вязкость жидкокристаллической композиции на основе лецитина для трансдермальной доставки биологически активных веществ.

Вязкость является важным технологическим параметром при производстве косметических и медицинских композиций, она влияет

потребительские свойства готового препарата. Изменяя в составе жидких кристаллов в системе лецитин - жирное растительное масло - эфирное масло - вода вид жирного или эфирного растительного масла или его концентрацию, можно получать композиции для трансдермальной доставки биологически активных веществ с нужной величиной вязкости.

Костюченко Мария Юрьевна, магистрантка 1 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Юсупова Рукижат Нурислановна, студентка 4 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Мурашова Наталья Михайловна к.х.н., доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Мурашова Н.М., Юртов Е.В. Лецитиновые органогели как перспективные функциональные наноматериалы // Российские нанотехнологии, 2015, Т.10, №7-8. С. 5-14.
2. Мурашова Н.М., Юртов Е.В., Кузнецова Е.А. Получение и свойства жидких кристаллов в системе фосфолипиды — вазелиновое масло — вода // Химическая технология, 2013, № 8. С. 492-498.
3. Юртов Е.В., Мурашова Н.М., Кузнецова Е.А. Фосфолипидная композиция. Патент России № 2448731 2010. Бюл. № 12.
4. Заявка на патентование Мурашова Н.М., Костюченко М.Ю., Бизюкова А.Н., Юртов Е.В. “Жидкокристаллическая композиция для трансдермальной доставки биологически активных веществ” от 19.04.2016 года №2016115054.

M.Yu. Kostuchenko, R.N. Yusupova, N.M. Murashova*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.
125480, Moscow, Geroev Panfilovtsev st., 20.

* e-mail: m1993-14-05@yandex.ru

EFFECT OF VEGETABLE OILS ON VISCOSITY OF LIQUID CRYSTALLINE COMPOSITION FOR TRANSDERMAL DELIVERY OF BIOACTIVE SUBSTANCES

Abstract

The effect of fatty and essential vegetable oils on viscosity of lecithin-based liquid crystalline composition was studied. It is shown that increase of tea tree oil concentration from 0 mas.% to 5 mas.% reduces the viscosity of system phospholipid concentrate “Mosletsitin” – vaseline oil – tea tree oil – water in 14 times. The viscosity of liquid crystals in system lecithin – vaseline oil – essential oil – water has a dependence on an essential oil type and on an fatty vegetable oil type. At the same time viscosity of liquid crystal composition has a slight dependence on type of essential oil.

Key words: liquid crystals, lecithin, vegetable oils, viscosity, compositions for transdermal delivery of substances.

УДК 544.77.022.532

А.С. Полякова*, С.Ю. Левчишин, Н.М. Мурашова

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

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

* e-mail: anast.polya@gmail.com

ВЛИЯНИЕ ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ НА РАЗМЕР КАПЕЛЬ МИКРОЭМУЛЬСИИ ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФАТА НАТРИЯ

Изучено влияние экстрагента ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) на размер капель микроэмульсий ди-(2-этилгексил)фосфата натрия (Д2ЭГФNa) в декане. Предложено уравнение, которое описывает диаметр капель микроэмульсии в четырёхкомпонентной системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода в зависимости от концентраций воды, ПАВ (Д2ЭГФNa) и экстрагента (Д2ЭГФК).

Ключевые слова: микроэмульсия, ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота, ди-(2-этилгексил)фосфат натрия, наноструктурированные системы

В течение последних десятилетий наблюдается рост интереса как к традиционным, так и новым направлениям химии и химической технологии, в том числе разработке различных методов разделения и извлечения веществ. Для оценки этого роста проведено сравнение количества публикаций по жидкостной экстракции и публикаций по нанотехнологии и наноматериалам (слова с приставкой «нано»). Анализировалось количество публикаций в базе данных ScienceDirect за период 1980-2015 год, в которых целевые понятия входили в название и ключевые слова. Чтобы снизить влияние случайных колебаний числа публикаций по годам и лучше выявить тенденцию, на рис.1 показаны данные по количеству публикаций за пятилетний период.

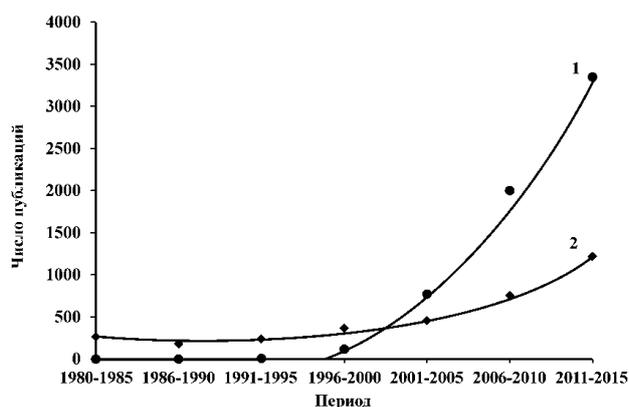


Рис. 1. Динамика публикаций по жидкостной экстракции и публикаций по нанотехнологии и наноматериалам (слова с приставкой «нано») за 1980-2015 годы. 1 – жидкостная экстракция (solvent extraction); 2 – нано (nano)

Как видно из рис.1, на протяжении указанного периода наблюдается стабильный рост числа публикаций по жидкостной экстракции (среднее время удвоения числа публикаций – 11,6 лет) и резкий рост исследований в области «нано» с середины 1990-х годов (время удвоения числа публикаций – 2,5 года). Поэтому представляет интерес проводить исследовательские работы на

стыке экстракции и нанотехнологии. Например, для извлечения и разделения веществ могут быть использованы наноструктурированные жидкие среды – обратные мицеллы и микроэмульсии [1].

Микроэмульсии представляют собой термодинамически устойчивые системы с характерным размером капель в единицы нанометров, состоящие из воды, неполярного растворителя, поверхностно-активного вещества (ПАВ) и часто второго ПАВ, называемого соПАВ. Благодаря присутствию водной и органической фаз, микроэмульсии являются «универсальными растворителями» способными одновременно включать (солюбилизировать) гидрофильные и гидрофобные вещества. Микроэмульсии используют в качестве среды для ферментативных реакций, для синтеза неорганических наночастиц, полимеров и нанокомпозитов, для жидкостной экстракции органических и неорганических веществ. Среди способов применения микроэмульсий можно выделить микроэмульсионное выщелачивание – метод извлечения веществ из твёрдофазного сырья путём его обработки жидким наноструктурированным реагентом – экстрагент-содержащей микроэмульсией [2-4].

Перспективной системой для извлечения металлов являются микроэмульсии на основе ди-(2-этилгексил)фосфата натрия (Д2ЭГФNa) – соли известного катионообменного экстрагента ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК). Микроэмульсии, применяемые для извлечения металлов, должны содержать экстрагент. В качестве экстрагента была выбрана ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота.

Целью работы было изучение влияния экстрагента Д2ЭГФК на размер капель микроэмульсий Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – алифатический углеводородный растворитель – вода. Поскольку система Д2ЭГФNa – декан – вода хорошо изучена [5], в качестве растворителя был выбран декан.

Были определены области существования и структура микроэмульсий в системе Д2ЭГФNa –

Д2ЭГФК – декан – вода. Наиболее широкая область существования по воде наблюдается для микроэмульсий, содержащих 1,6 моль/л Д2ЭГФNa в составе органической фазы. Введение Д2ЭГФК в концентрации до 0,1 моль/л расширяет область существования микроэмульсии по воде, рост концентрации Д2ЭГФК от 0,1 до 0,4 моль/л приводит к сужению области существования. Для исследования были выбраны микроэмульсии, содержащие в составе органической фазы 1,6 моль/л Д2ЭГФК и 0,0 – 0,2 моль/л Д2ЭГФNa.

По изменению удельной электропроводности микроэмульсии от мольного соотношения воды и Д2ЭГФNa $W = C_{H_2O}/C_{D_2ЭГФNa}$ был определен тип микроэмульсий в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода. При $W > 8$ в системе происходит изменение структуры от обратной микроэмульсии с изолированными каплями к перколированной обратной микроэмульсии. Для дальнейшего исследования были выбраны составы микроэмульсий, соответствующие области перколированной обратной микроэмульсии ($W > 10$).

Гидродинамический диаметр капль (d) является одной из основных характеристик микроэмульсии, определяющих ее свойства. Было исследовано влияние содержания Д2ЭГФК и параметра W на гидродинамический диаметр капль микроэмульсии методом динамического светорассеяния с помощью анализатора размера частиц Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания).

В микроэмульсиях, содержащих от 0 до 0,2 моль/л Д2ЭГФК в органической фазе, при повышении W диаметр капль возрастает линейно в интервале W от 10 до 25, что позволяет предложить уравнения вида $d = k \cdot W + b$ (табл. 1).

Таблица 1. Эмпирические уравнения зависимости диаметра капль микроэмульсии Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода от W (мольного соотношения воды и Д2ЭГФNa)

С _{Д2ЭГФК} в органической фазе, моль/л	Уравнение	Коэффициент корреляции R ²
0,00	$d = 0,28 \cdot W + 4,00$ [нм]	0,97
0,05	$d = 0,15 \cdot W + 4,16$ [нм]	0,97
0,07	$d = 0,55 \cdot W + 1,88$ [нм]	0,96
0,10	$d = 0,60 \cdot W + 1,94$ [нм]	0,99
0,15	$d = 0,71 \cdot W + 1,03$ [нм]	0,99
0,20	$d = 0,88 \cdot W + 0,56$ [нм]	0,99

Добавление Д2ЭГФК с концентрацией менее 0,05 моль/л в органической фазе снижает угол наклона зависимости $d = f(W)$. Введение Д2ЭГФК с концентрацией более 0,1 моль/л повышает угол наклона зависимости $d = f(W)$. Ранее были получены аналогичные зависимости диаметра капль от W для

системы Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода. Влияние Д2ЭГФК схоже в обеих системах, но снижение угла наклона зависимости в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода наблюдалось при концентрациях Д2ЭГФК 0,1 моль/л [6]. Можно предположить, что Д2ЭГФК выступает в качестве соПАВ, локализованного на межфазной границе и участвующего в стабилизации капль микроэмульсии, при низких концентрациях, а при более высоких концентрациях в качестве со-растворителя, повышающего молекулярную растворимость Д2ЭГФNa в органической фазе микроэмульсии.

В рассматриваемой системе линейные зависимости наблюдаются также при увеличении содержания Д2ЭГФК выше 0,05 моль/л в составе органической фазы при неизменном значении параметра W. В табл. 2 приведены уравнения полученных зависимостей.

Таблица 2. Эмпирические уравнения зависимости диаметра капль микроэмульсии Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода от содержания Д2ЭГФК.

Параметр W	Уравнение	Коэффициент корреляции R ²
15	$d = 29,74 \cdot C_{D_2ЭГФК} + 6,09$ [нм]	0,97
20	$d = 71,89 \cdot C_{D_2ЭГФК} + 3,78$ [нм]	0,99

Представляет интерес также рассмотреть совместное влияние параметра W и содержания Д2ЭГФК на размер капль микроэмульсии. Полученные данные (рис. 2) могут быть описаны линейным уравнением с коэффициентом корреляции $R^2 = 0,85$:

$$d = 3,5 \cdot C_{H_2O} \cdot C_{D_2ЭГФК} / C_{D_2ЭГФNa} + 4,44 \text{ [нм]} \quad (1)$$

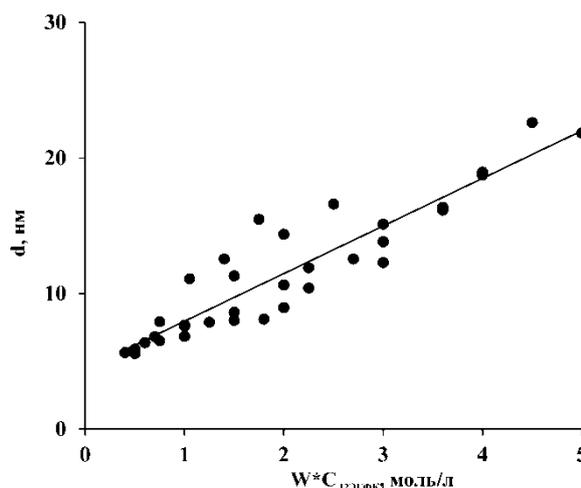


Рис. 2. Зависимость гидродинамического диаметра капль от произведения W и концентрации Д2ЭГФК

Предложенное уравнение (1) описывает размер капель микроэмульсии в четырёхкомпонентной системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – декан – вода. Это уравнение позволяет обобщить влияние концентраций воды, ПАВ (Д2ЭГФNa) и экстрагента (Д2ЭГФК) на размер капель микроэмульсии.

Полученные результаты являются основой для разработки составов и прогнозирования свойств экстрагент-содержащих микроэмульсий на основе Д2ЭГФNa.

Полякова Анастасия Сергеевна, магистрантка 1 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Левчишин Станислав Юрьевич к.х.н., ст. преп. кафедры физической химии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Мурашова Наталья Михайловна к.х.н., доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. P. Kumar, K. L. Mittal (Edt.) Handbook of Microemulsion Science and Technology – New York, Basel – Marcel Dekker, Inc., 1999. – 849 p.
2. Юртов Е.В., Мурашова Н.М. Выщелачивание металлов экстрагент-содержащими микроэмульсиями // Химическая технология, 2010, № 8. С. 479-483.
3. Мурашова Н.М., Левчишин С.Ю., Юртов Е.В. Микроэмульсии с ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой для выщелачивания цветных металлов из шламов // Химическая технология, 2011, Т.12, №7. С.405-410.
4. Мурашова Н.М., Левчишин С.Ю., Юртов Е.В. Извлечение ионов меди (II) из оксида наноструктурированным реагентом — микроэмульсией ди-(2-этилгексил)фосфата натрия // Химическая технология, 2012, Т.13, №1. С.19-25.
5. Юртов Е.В., Мурашова Н.М. Фазовые равновесия и неравновесные структуры в системе ди-(2-этилгексил)фосфат натрия – декан – вода // Коллоидный журн., 2004. Т.66, №5. С.702-707.
6. Murashova N.M., Levchishin S.Yu., Yurtov E.V. Effect of bis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid on sodium bis-(2-ethylhexyl)phosphate microemulsion for selective extraction of non-ferrous metals // Journal of Surfactants and Detergents, 2014. Vol.17. № 6. P. 1249-1258.

*Polyakova Anastasia Sergeevna**, *Levchishin Stanislav Yuryevich*, *Murashova Nataliya Mikhailovna*

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

* e-mail: anast.polya@gmail.com

EFFECT OF BIS-(2-ETHYLHEXYL)PHOSPHORIC ACID ON DROPLET SIZE OF SODIUM BIS-(2-ETHYLHEXYL)PHOSPHATE MICROEMULSION

Abstract

The effect of extractant bis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DEHPA) on droplet size of microemulsion of sodium bis-(2-ethylhexyl)phosphate (NaDEHP) in decane was studied. The equation that describes the dependence of droplet size in four-component system NaDEHP – DEHPA – decane – water on concentrations of water, surfactant (NaDEHP) and extractant (DEHPA), was suggested.

Key words: microemulsion, bis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid, sodium bis-(2-ethylhexyl)phosphate, nanostructured systems

УДК 544.35+539.21

В.А. Щербатов*, Л.Х. Хасанова, Ю.А. Салатова, М.Ю. Королёва

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

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

* e-mail: vshcherbakov7@yandex.ru

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ВЫСОКОПОРИСТОГО ПОЛИ(СТИРОЛ-ДИВИНИЛБЕНЗОЛА), ПОЛУЧЕННОГО НА ОСНОВЕ ОБРАТНОЙ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННОЙ ЭМУЛЬСИИ

В качестве сорбента органических жидкостей был использован высокопористый поли (стирол-дивинилбензол), полученный при полимеризации дисперсионной среды обратной высококонцентрированной эмульсии. Расчетная пористость сорбента составила $95,7 \pm 1,0$ %. Материал показал высокую эффективность при сорбции *n*-октана, углеводородного масла, керосина и тетрахлорметана. Максимальная сорбционная емкость составила 51 ± 1 г/г для тетрахлорметана.

Ключевые слова: высокопористый полимер, обратная высококонцентрированная эмульсия, сорбция.

В последние годы наблюдается рост интереса к высокопористым полимерным материалам. В связи с этим разрабатываются новые и совершенствуются уже имеющиеся методы их получения. Одним из методов получения пористых полимерных материалов является метод, основанный на полимеризации обратных эмульсий. Данный метод позволяет получать материалы, состоящие из различных комбинаций полимеров, с различной пористостью. Обратные эмульсии могут быть получены с различной долей дисперсной фазы, что определяет их широкое использование в различных отраслях [1, 2], в том числе и для получения пористых материалов [3]. Регулирование пористости происходит за счет изменения доли внутренней фазы эмульсий. Полимерный пористый материал может быть получен на основе эмульсии с долей внутренней фазы вплоть до 97 об.% [4]. Отличительным свойством материалов, полученных на основе обратных эмульсий, является высокая взаимосвязанность пор. При полимеризации обратных эмульсий с долей дисперсной фазы свыше 0,74 полученный материал обладает высокой долей открытых пор, что является положительным свойством для его использования в качестве сорбента.

В данной работе высокопористый поли (стирол-дивинилбензол) был получен на основе обратной высококонцентрированной эмульсии (ВКЭ). В обратной ВКЭ капли дисперсной фазы (дистиллированной воды) были распределены в непрерывной дисперсионной среде, состоящей из смеси мономеров стирола и дивинилбензола. Объемное отношение мономеров было равно 9:1. Доля дисперсной фазы в эмульсии составила 0,95. Для стабилизации обратной ВКЭ в качестве поверхностно-активного вещества использовали Span 80. Для инициирования полимеризации дисперсионной среды использовали водорастворимый инициатор радикальной полимеризации – персульфат аммония, который предварительно растворяли в водной дисперсионной

фазе. Процесс полимеризации проводили при 60°C в течение 4 часов, далее образец охлаждали до комнатной температуры. Для удаления водной фазы образец сначала помещали в морозильную камеру с температурой -18°C, затем с помощью лиофильной сушки (FreeZone, Labconco) в течение 30 часов удаляли остатки воды. Процесс лиофилизации проводили при температуре коллектора -51°C и давлении в камере 150 Па. Для визуализации структуры полученного материала использовали сканирующий электронный микроскоп (JSM-6510LV, JOEL). Микрофотография полученного высокопористого полимерного материала приведена на рис. 1.

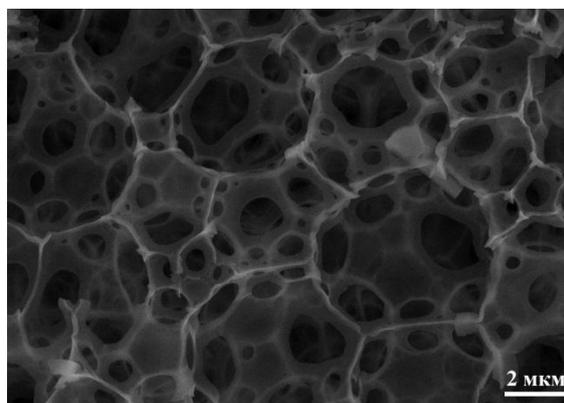


Рис. 1. Микрофотография высокопористого поли (стирол-дивинилбензола)

В данном материале присутствовало два вида пор. Более крупные поры образовывались при удалении воды из капель дисперсной фазы обратной ВКЭ. Второй вид пор - это отверстия, которые возникали между каплями дисперсной фазы при частичной коалесценции в не полностью полимеризованном материале. Благодаря наличию таких отверстий полученный материал имел высокую долю открытых пор.

Пористость полимерного материала рассчитывали по уравнению $\Pi = (1 - \rho/\rho_{\text{ист}})$, где ρ –

кажущаяся плотность, г/см^3 ; $\rho_{\text{ист}}$ – истинная плотность, г/см^3 .

Истинную плотность измеряли методом твердотельной денситометрии на пикнометре (Ассурус 1340). Значение истинной плотности синтезированного в данной работе полимерной материала составило $1,050 \pm 0,002 \text{ г/см}^3$.

Для определения кажущейся плотности образец взвешивали на аналитических весах, затем измеряли его линейные размеры. По полученным данным рассчитывали кажущуюся плотность ρ , разделив массу образца m на его объем V .

Значение кажущейся плотности составило $0,045 \pm 0,010 \text{ г/см}^3$. Расчетная пористость материала составила $95,7 \pm 1,0\%$, что соответствует доле дисперсной фазы в исходной обратной ВКЭ.

Были исследованы сорбционная емкость и скорость впитывания лиофильных жидкостей полученным высокопористым полимерным материалом. В качестве сорбируемых жидкостей были выбраны: *n*-октан ($\rho = 0,703 \text{ г/см}^3$, $\mu = 0,542 \text{ мПа}\cdot\text{с}$), углеводородное масло ($\rho = 0,850 \text{ г/см}^3$, $\mu = 20 \text{ мПа}\cdot\text{с}$), керосин ($\rho = 0,780 \text{ г/см}^3$, $\mu = 1,5 \text{ мПа}\cdot\text{с}$) и тетрахлорметан ($\rho = 1,59 \text{ г/см}^3$, $\mu = 0,969 \text{ мПа}\cdot\text{с}$). Сорбцию *n*-октана, углеводородного масла и керосина проводили с поверхности воды, налив слой органической жидкости толщиной $\sim 1 \text{ см}$. Сорбцию тетрахлорметана проводили с поверхности стекла.

На рис. 2 представлены зависимости количества поглощенной органической жидкости от времени.

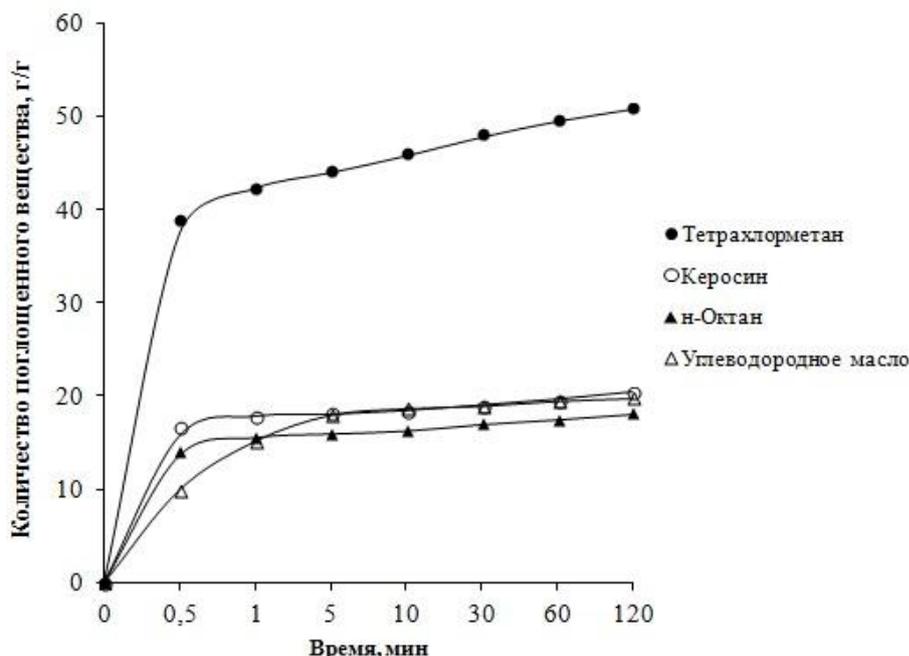


Рис. 2. Сорбция органических жидкостей высокопористым поли (стирол-дивинилбензолом)

На кривых сорбции органических жидкостей присутствуют два участка. Первый участок с более высокой скоростью впитывания и второй с более низкой, во время которого изменение количества поглощенной жидкости незначительно. Скорость впитывания определяли по тангенсу угла наклона кривой в начальный момент времени. Более высокая скорость впитывания в начальный момент времени объясняется тем, что сначала активно заполняются поры, находящиеся близко к поверхности материала, а затем уже с более низкой скоростью сорбируемая жидкость проникает в поры, находящиеся во внутренней области материала. Следует отметить, что углеводородное масло, как наиболее вязкая жидкость впитывалось в начальный момент времени с наименьшей скоростью по сравнению с другими сорбируемыми жидкостями.

В таблице 1 приведены данные по максимальной сорбционной емкости и скорости впитывания в

начальный момент времени для различных органических жидкостей.

Таким образом, высокопористый поли (стирол-дивинилбензол), полученный на основе обратной ВКЭ с долей дисперсной фазы 0,95 может быть использован для сорбции органических жидкостей, в том числе для удаления органических жидкостей с поверхности воды или почвы.

Работа выполнена с частичным использованием оборудования ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева, при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части госзадания № 2014/171 и Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе «УМНИК» в рамках договора № 9681 от 01 февраля 2016 г.

Таблица 1. Сорбционные свойства высокопористого полимерного материала

Сорбируемая жидкость	Углеводородное масло	н-Октан	Керосин	Тетрахлорметан
Скорость впитывания, г/г·мин	20	28	33	77
Сорбционная емкость, г/г	20	18	21	51

Щербakov Вячеслав Александрович, магистрант кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Хасанова Ляйсан Ханифовна, студентка кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Салатова Юлия Александровна, студентка кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Королёва Марина Юрьевна, д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Королева М.Ю., Юртов Е.В. Наноэмульсии: свойства, методы получения и перспективные области применения // Успехи химии. – 2012. – Т. 81. – С. 21-43.
2. Юртов Е.В., Королева М.Ю. Экстракционные жидкие мембраны // Мембраны и мембранные технологии. – 2014. – Т. 4. – С. 163.
3. Silverstein M.S. PolyHIPEs: Recent advances in emulsion-templated porous polymers // Progress in Polymer Science. – 2014. – V. 39. – №. 1. – P. 199-234.
4. Чекрыгина М.Ю., Королёва М.Ю. Получение пористого полистирола на основе высококонцентрированных обратных эмульсий // Успехи в химии и химической технологии. — 2013. – Т. 27. – № 6. – С. 128-131.

Shcherbakov Vyacheslav Alexandrovich, Khasanova Lyaysan Khanifovna, Salatova Julia Alexandrovna, Koroleva Marina Yurievna*

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

* e-mail: vshcherbakov7@yandex.ru

THE STUDY OF SORPTION PROPERTIES OF HIGH POLY (STYRENE-DIVINYLBENZENE) OBTAINED FROM HIGHLY CONCENTRATED W/O EMULSIONS

Abstract

A highly porous poly (styrene-divinylbenzene) was used as a sorbent for organic liquids. The sorbent was obtained by polymerization of a dispersed phase of highly concentrated W/O emulsion. The estimated porosity of the sorbent was equal to 95.7 ± 1.0 %. The material showed high efficiency in the sorption of n-octane, hydrocarbon oil, kerosene and tetrachlorolmethane. Maximum sorption capacity was 51 ± 1 g/g for tetrachlorolmethane.

Key words: highly porous polymer, highly concentrated W/O emulsion, sorption.

УДК 544.35+539.21

Т. Ю. Наговицына*, М. Ю. Королёва, Е. В. Юртов

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

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

* e-mail: nagovitsina.t@yandex.ru**УСТОЙЧИВОСТЬ НАНОЭМУЛЬСИЙ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ TWEEN 60 И SPAN 60, С ИНКАПСУЛИРОВАННЫМИ ЛЕКАРСТВЕННЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ**

В работе были получены нанокапсулы на основе наноэмульсий, стабилизированных Tween 60 и Span 60. На поверхности капель дисперсной фазы в наноэмульсиях происходило образование твердообразного адсорбционного слоя, что приводило к значительному увеличению устойчивости наноэмульсий к остальдову созреванию и коалесценции. Показано, что инкапсулирование в каплях наноэмульсии лекарственных веществ: (+)- α -токоферола, гидрокортизона, нимесулида и куркумина не оказывало существенного влияния на устойчивость наноэмульсий, средний диаметр капель дисперсной фазы изменялся незначительно в течение ~70 сут.

Ключевые слова: наноэмульсии, нанокапсулы, нанокапсулирование, Tween 60, Span 60, (+)- α -токоферол, гидрокортизон, нимесулид, куркумин.

Эмульсионные системы, в том числе и наноэмульсии перспективны для направленной доставки лекарственных веществ в организм человека, для мембранной экстракции [1-3]. Особый интерес представляют наноэмульсии, стабилизированные неионогенными ПАВ, в том числе ПАВ из группы Tween и Span [4]. ПАВ из группы Tween могут быть использованы не только для получения наноэмульсий, но и для стабилизации наночастиц при их синтезе [5, 6].

В данной работе для получения наноэмульсий «масло-в-воде» были выбраны следующие реактивы: углеводородное масло Britol 20 (USP), Tween 60 (95 %, Sigma-Aldrich), Span 60 (95 %, Sigma-Aldrich), NaCl (х.ч., Химмед), бидистиллированная вода. В качестве лекарственных и биологически активных веществ с низкой полярностью использовались: (+)- α -токоферол (Sigma-Aldrich), гидрокортизон (98 %, Sigma-Aldrich), нимесулид (Sigma-Aldrich), куркумин (65 %, Sigma-Aldrich). Температура плавления ПАВ изучалась методом ДСК-ТГА на термоанализаторе SDT Q600 Instruments. Диаметры капель дисперсной фазы были определены методом динамического рассеяния света на лазерном анализаторе Zetasizer Nano ZS (Malvern). Устойчивость наноэмульсий исследовалась при 20 °С.

Прямые наноэмульсии содержали углеводородное масло, смесь ПАВ Tween 60 и Span 60, лекарственное вещество, 1 мас.% водный раствор NaCl. Для стабилизации использовалась смесь ПАВ с высоким значением ГЛБ - Tween 60 (ГЛБ 14,9) и с низким значением ГЛБ - Span 60 (ГЛБ 4,7). Суммарная концентрация ПАВ во всех наноэмульсиях была равна 12,5 об.%, мольное соотношение Tween 60/Span 60 - 0,76. Доля дисперсной фазы - 25 об.%. Концентрация лекарственного вещества составила 1 мас.% от массы углеводородного масла. Наноэмульсии были

получены методом температурной инверсии фаз. Все компоненты эмульсии термостатировали при температуре 95 °С в течение 5 мин.

Для определения температуры плавления твердой оболочки на поверхности капель дисперсной фазы в наноэмульсии, стабилизированной Tween 60 и Span 60, исследовалась зависимость теплового потока от температуры. Температура плавления Tween 60 составила 24 °С, Span 60 – 55 °С.

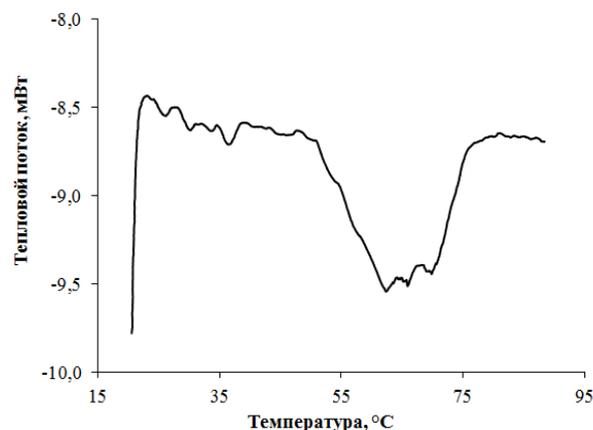


Рис. 1. Зависимость теплового потока от температуры в наноэмульсии, стабилизированной Tween 60 и Span 60

На термограммах наноэмульсий наблюдалось несколько пиков в интервале от 24 °С до 55 °С (рис. 1), которые характеризовали фазовые переходы твердообразной оболочки на поверхности капель дисперсной фазы.

В данной работе была исследована устойчивость наноэмульсий с инкапсулированными лекарственными веществами. Средние размеры капель дисперсной фазы после получения наноэмульсий представлены в таблице 1.

Таблица 1. Средние диаметры капель в наноэмульсиях после получения

Лекарственное вещество	d, нм
Без лекарственного вещества	30 ± 5
(+)- α -Токоферол	29 ± 5
Гидрокортизон	29 ± 5
Нимесулид	31 ± 5
Куркумин	33 ± 5

Средние диаметры капель дисперсной фазы без лекарственных веществ и с инкапсулированными лекарственными веществами были почти одинаковым.

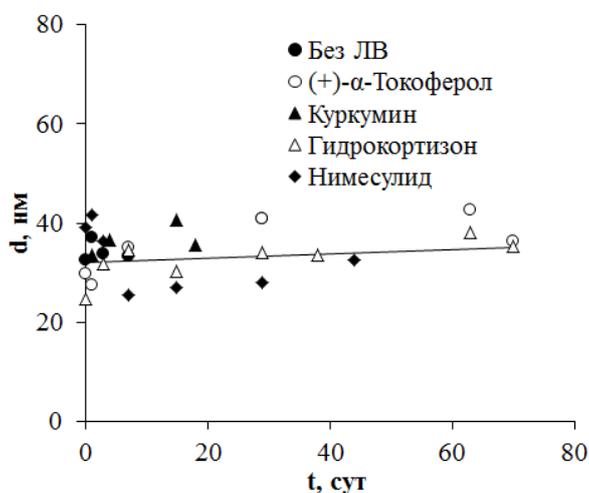
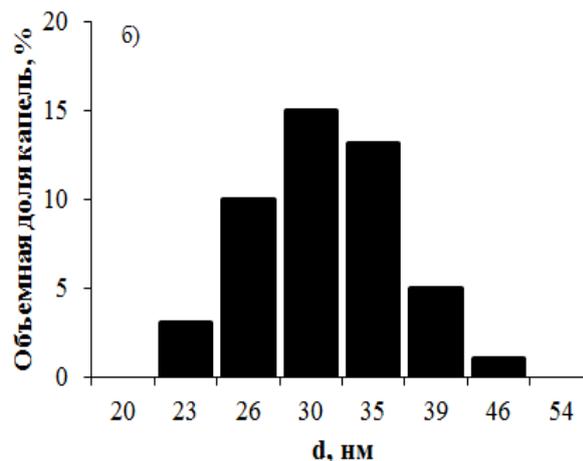
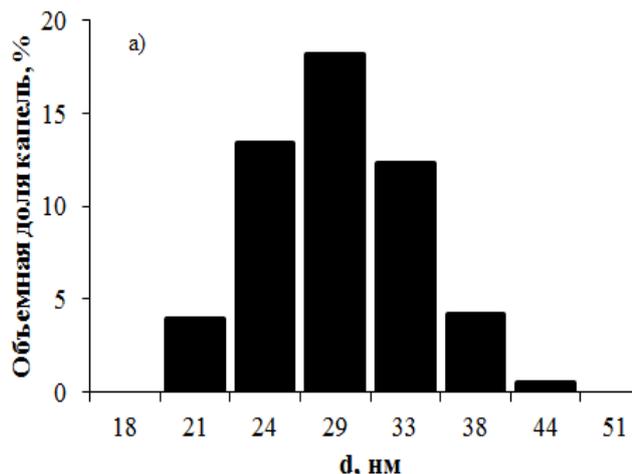


Рис. 2. Зависимости среднего диаметра капель дисперсной фазы от времени в наноэмульсиях, стабилизированных Tween 60 и Span 60, с инкапсулированными лекарственными веществами

На рис. 2 представлены зависимости среднего диаметра капель дисперсной фазы от времени после получения наноэмульсий. Средний диаметр капель практически не изменялся на протяжении ~70 сут. В качестве примера на рис. 3 представлены гистограммы для наноэмульсий, содержащих (+)- α -токоферол, после получения и через 70 сут. Как в начальный момент времени, так и через 70 сут на гистограммах имелся только один пик, характерный для неагрегированных капель дисперсной фазы. Причем положение максимума и ширина распределения капель по размерам изменялись незначительно.

Рис. 3. Распределения дисперсной фазы по размерам в наноэмульсии с (+)- α -токоферолом а) через 0 сут; б) через 70 сут

Наноэмульсии, стабилизированные Tween 60 и Span 60, являлись устойчивыми в течение длительного времени. Твердообразный адсорбционный слой при температуре 20 °С препятствовал оствальдову созреванию и обеспечивал устойчивость капель дисперсной фазы к коалесценции. Инкапсулирование таких лекарственных веществ, как (+)- α -токоферол, гидрокортизон, нимесулид, куркумин, практически не влияло на дисперсность наноэмульсий.

Таким образом, прямые наноэмульсии с твердообразной оболочкой из Tween 60 и Span 60 могут быть исследованы в качестве нанокапсул для трансдермальной доставки лекарственных веществ.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части госзадания № 2014/171 и проекта № 16.962.2014.

Наговицына Татьяна Юрьевна аспирант кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Королёва Марина Юрьевна д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Юртов Евгений Васильевич д.х.н., член-корр. РАН, профессор, заведующий кафедрой наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

Литература

1. Королева М.Ю., Юртов Е.В. Наноэмульсии: свойства, методы получения и перспективные области применения // Успехи химии. – 2012. – Т. 81. – С. 21-43.
2. Юртов Е.В., Королева М.Ю. Экстракционные жидкие мембраны // Мембраны и мембранные технологии. – 2014. – Т. 4. – С. 163.
3. Юртов Е.В., Королева М.Ю. Микроэмульгирование при мембранной экстракции // Коллоидный журнал. – 1991. – Т. 53. - № 1. – С. 86-92.
4. Наговицына Т.Ю., Фадеева Е.Ю., Королёва М.Ю. Получение прямых наноэмульсий, стабилизированных смесью неионогенных ПАВ // Успехи в химии и химической технологии. – 2013. – Т. 27. - № 6 (146). – С. 110-113.
5. Королева М.Ю., Гуляева Е.В., Юртов Е.В. Устойчивость и оптические свойства дисперсий наночастиц CdS, ZnS и Ag₂S, синтезированных в микроэмульсии // Журнал неорганической химии. – 2012. – Т. 57. - № 3. – С. 369.
6. Королева М.Ю., Коваленко Д.А., Шкинев В.М., Катасонова О.Н., Спиваков Б.Я., Юртов Е.В. Синтез наночастиц меди, стабилизированных моноолеатом полиоксиэтиленсорбитана // Журнал неорганической химии. – 2011. – Т. 56. - № 1. – С. 8-12.

Tatyana Yu. Nagovitsina, Marina Yu. Koroleva, Evgeny V. Yurtov*

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

* e-mail: nagovitsina.t@yandex.ru

THE STABILITY OF NANOEMULSIONS WITH ENCAPSULATED DRUGS IN CASE OF THEIR STABILIZATION BY TWEEN 60 AND SPAN 60

Abstract

Nanocapsules based on nanoemulsions stabilized by Tween 60 and Span 60 were described in this paper. The formation of a solid-like adsorption layer on the surface of oil droplets took place in nanoemulsion. As a result emulsion stability towards Ostwald ripening and coalescence increased significantly. The encapsulation of drugs: (+)- α -tocopherol, hydrocortisone, nimesulide, curcumin had little effect on the stability of nanoemulsions. The average diameter of oil droplets remained almost unchanged after 70 days.

Key words: nanoemulsions, nanocapsules, nanoencapsulation, Tween 60, Span 60, (+)- α -tocopherol, hydrocortisone, nimesulide, curcumin.

УДК 549.753.1

Е. Ю. Фадеева*, Е. А. Леткин, М. Ю. Королёва

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

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

* e-mail: eyrfad@gmail.com

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ГИДРОКСИАПАТИТА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ Brij 30

Наночастицы гидроксиапатита получали методом контролируемого осаждения в жидкой фазе. Для ограничения роста образующихся частиц, синтез осуществляли в присутствии неионогенного поверхностно-активного вещества (ПАВ) Brij 30. Установлено, что при концентрации Brij 30 в диапазоне 0.05-0.10 М происходило образование нанопластинок размером от 60 до 130 нм. Увеличение концентрации ПАВ до 0.15 М способствовало формированию наностержней со средней длиной 30 нм и диаметром 10 нм. При дальнейшем повышении концентрации ПАВ соотношение длина/диаметр полученных наностержней изменялось: рост кристаллов происходил преимущественно вдоль с-оси. Средняя длина наностержней в диапазоне концентраций Brij 30 0.20-0.25 М увеличивалась от 50 до 70 нм, соответственно. Высокая дисперсность и фазовая чистота синтезированных образцов позволяет использовать полученные наночастицы гидроксиапатита в медицинских целях.

Ключевые слова: наночастицы, синтез наночастиц, гидроксиапатит, Brij 30.

Создание биоматериалов для лечения или замены поврежденной костной ткани является актуальной проблемой. Значительное внимание уделяется созданию материалов медицинского назначения, предназначенных для применения при реконструкции дефектов костной ткани, образующихся в результате травм, патологических изменений в организме или хирургических вмешательств. Использование материалов на основе гидроксиапатита (ГАП), обладающих биологической совместимостью с организмом человека и способствующих образованию новой костной ткани, предоставляет уникальные возможности в этом направлении.

На данный момент существует большое количество методов получения наноразмерных частиц фосфатов кальция: механохимический, золь-гель, сонохимический, эмульсионный методы, сольвотермальный и гидротермальный синтезы, соосаждение, осаждение с применением СВЧ, метод контролируемого осаждения и др. [1-3]. Преимуществами последнего метода являются: возможность получать частицы нанометрового размера с заданным составом и морфологией, относительная простота исполнения и сравнительно низкая стоимость конечного продукта. Добавление в реакционную систему ПАВ позволяет контролировать рост наночастиц, а также препятствует их агрегации [4]. В настоящей работе в качестве модифицирующей добавки использовалось неионогенное ПАВ полиоксиэтилен(4)лауриловый эфир - Brij 30.

В работе были использованы следующие реактивы: кальция хлорид дигидрат $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$), натрия дигидрофосфат дигидрат $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$), в качестве источников Ca^{2+} и PO_4^{3-} соответственно, полиоксиэтилен(4)лауриловый эфир Brij 30 ($\geq 95\%$) в качестве модифицирующего агента, и гидроксид натрия NaOH (Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$) для регулирования pH реакционной среды. Контроль pH

производился на приборе Mettler Toledo FE-20. Микрофотографии образцов были получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-1011. Рентгенофазовый анализ производился на дифрактометре Bruker D8 Advance. ИК-спектры регистрировали на инфракрасном Фурье-спектрометре «Nicolet 380», снабженном приставкой однократного нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) «Smart Performer».

Методика получения наночастиц ГАП: реакционный сосуд, содержащий 0.1 М водный раствор CaCl_2 и Brij 30 различной концентрации, нагревали до 40°C . Затем при постоянном перемешивании (350 об/мин) в реакционную смесь с помощью перистальтического насоса (1 мл/мин) добавляли 0.06 М водный раствор Na_2HPO_4 . Количество водного раствора фосфата натрия было таковым, чтобы обеспечить молярное соотношение Ca / P равным 1.67. Значение pH реакционной среды поддерживали постоянным и равным 9.0 ± 0.1 с помощью 0.1 М водного раствора NaOH. Полученная суспензия подвергалась старению в течение 24 часов при комнатной температуре. Далее осадок фильтровали, многократно промывали бидистиллированной водой и сушили в муфельной печи при температуре 120°C , затем прокаливали в муфельной печи при температуре 400°C в течение часа.

Синтез наночастиц ГАП проводили в диапазоне концентраций Brij 30 от 0.05 М до 0.25 М. На рис. 1А представлена зависимость среднего размера наночастиц ГАП от концентрации Brij 30 в реакционной среде. При низких концентрациях ПАВ 0.05 М получали пластинчатые частицы неправильной формы размером от 40 до 150 нм, которые образовывали агломераты размером в несколько микрометров. При концентрации Brij 30 равной 0.1 М получали нанопластины размером от 30 до 90 нм, которые в свою очередь агломерировали. Для образца, полученного при

концентрации Brij 30 0.15 М, средний размер наночастиц ГАП составил 35 нм (рис. 1Б). Дальнейшее повышение концентрации Brij 30 (0.2-0.25 М) привело к росту наночастиц преимущественно вдоль с-оси: образовывались наностержни длиной от 30 до 80 нм и диаметром 5-10 нм, соответственно.

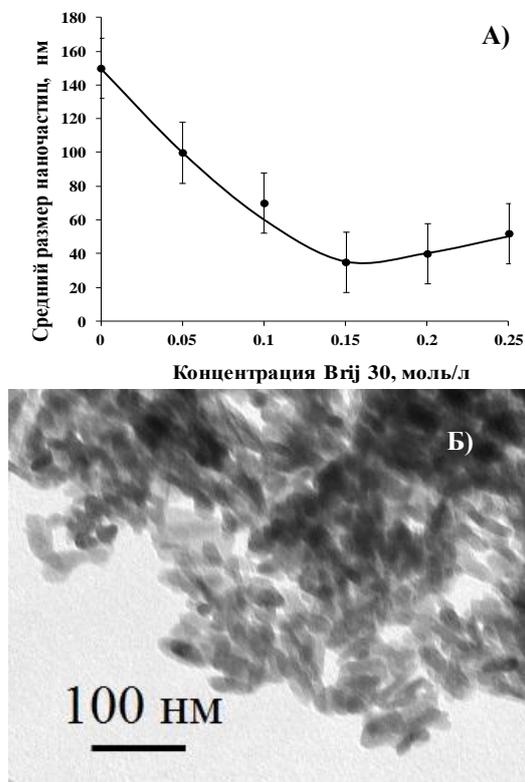


Рис. 1. Зависимость среднего размера наночастиц ГАП от концентрации Brij 30 (А), Микрофотография наночастиц ГАП, полученных в присутствии 0.15 М Brij 30 (Б)

Таким образом, синтез методом осаждения в водной фазе, содержащей Brij 30, позволяет контролировать размер и морфологию получаемых наночастиц ГАП.

Полученные образцы идентифицировали с помощью рентгенофазового анализа. На рис. 2 изображена дифрактограмма порошка гидроксиапатита, синтезированного в присутствии 0.15 М Brij 30 и прокаленного при 400°C.

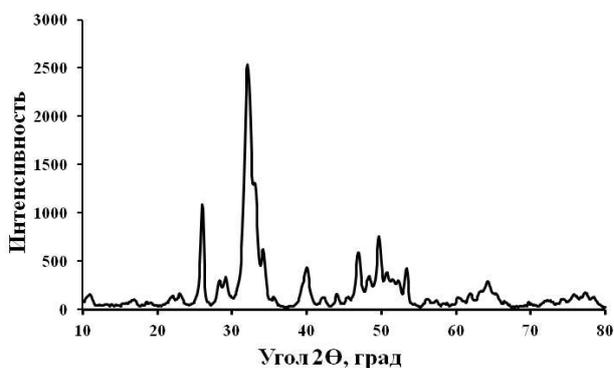


Рис. 2. Дифрактограмма образца, синтезированного в присутствии 0.15 М Brij 30

Результаты РФА показали, что синтезированный образец являлся гидроксиапатитом без примеси ПАВ. Образец относился к гексагональной фазе (пространственная группа P63/m). Параметры кристаллической решетки: $a=9,439 \text{ \AA}$, $c=6,886 \text{ \AA}$, что по своим значениям близко к справочным данным для стехиометрического гидроксиапатита.

Для подтверждения результатов РФА методом ИК-спектроскопии проведен качественный анализ образцов, синтезированных при различных концентрациях ПАВ. На рис. 3 представлены ИК-спектры порошков ГАП, прокаленных при температуре 400°C.

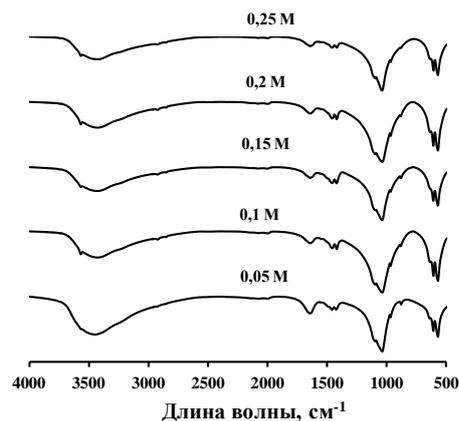


Рис. 3. ИК-спектры образцов, синтезированных при различных концентрациях Brij 30

Полосы колебаний $\nu(\text{OH})$ при 3570 и 3451 см^{-1} были выражены явно, что характерно для синтезированного нанокристаллического ГАП. Частоты полос валентных (1034, 971 и 945 см^{-1}) и деформационных (604, 551 см^{-1}) колебаний группировок PO_4 соответствовали полосам мелкокристаллического стехиометрического ГАП. Развитая поверхность наночастиц ГАП способствовала адсорбции значительного количества воды, проявляющейся в ИК-спектре деформационными колебаниями H-O-H при 2003 и 1641 см^{-1} . Это подтвердило данные рентгенофазового анализа об образовании в ходе синтеза чистой фазы ГАП. Исследование показало, что изменение концентрации ПАВ Brij 30 в исследованном диапазоне практически не влияло на состав, во всех случаях происходило образование чистой фазы ГАП без каких-либо примесей.

Можно заключить, что изменение концентрации Brij 30 в реакционной системе значительно влияло на размер и морфологию образующихся наночастиц гидроксиапатита. Исследование показало, что при низкой концентрации Brij 30 0.05-0.10 М происходило образование пластинчатых частиц размером от 60 до 130 нм. Повышение содержания ПАВ в реакционной среде до 0.15 М способствовало формированию наностержней со средней длиной 30 нм и диаметром 10 нм. При дальнейшем повышении концентрации ПАВ рост кристаллов происходил преимущественно вдоль с-оси: средняя длина наностержней в диапазоне концентраций Brij 30 0.20-0.25 М увеличивалась от 50 до 70 нм,

соответственно. Высокая дисперсность и фазовая чистота синтезированных образцов позволяет использовать полученные наночастицы ГАП в медицинских целях.

Исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования имени Д. И. Менделеева.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части госзадания № 2014/171 и проекта № 16.962.2014.

Фадеева Елена Юрьевна аспирант кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Леткин Евгений Алексеевич студент кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Королёва Марина Юрьевна д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Литература

1. Allais M., Maurette P. Comparative study of bone regeneration in critical cranial bone defects using bone marrow adult stem cells and calcium phosphate // Revista Espanola de Cirugia Oral y Maxilofacial. — 2015. — Vol. 37. - № 1. — P. 15-22.
2. Dorozhkin S.V. Nanodimensional and nanocrystalline calcium ortophosphates // American Journal of Biomedical Engineering. — 2012. — Vol. 2. - № 3. — P. 48-97.
3. 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.
4. 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.

*Elena Yu. Fadeeva *, Evgeny A. Letkin, Marina Yu. Koroleva*

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

* e-mail: eyrfad@gmail.com

SYNTHESIS OF HYDROXYAPATITE NANOPARTICLES STABILIZED BY Brij 30

Abstract

Hydroxyapatite nanoparticles were synthesized by controlled precipitation method in the aqueous phase. The synthesis was carried out in the presence of nonionic surfactant Brij 30 to restrict the growth of nanoparticles. Synthesis was carried out with a concentration of Brij 30 in the range of 0.05-0.25 M. Nanoplates with sizes of 60-130 nm were formed at Brij 30 concentration in the range of 0.05-0.10 M. Increasing the surfactant concentration up to 0.15 M promoted the formation of nanorods with the average length of 30 nm and 10 nm in diameter. The length/diameter ratio of nanorods increased with increasing surfactant concentration, crystal growth occurs predominantly along the c-axis. The average length of nanorods increased from 50 nm to 70 nm in the range of Brij 30 concentration of 0.20-0.25 M. The obtained hydroxyapatite nanoparticles can be used for medical purposes due to high dispersion and phase purity.

Key words: nanoparticles, nanoparticle synthesis, hydroxyapatite, Brij 30.

УДК 544.723 : 541.64 : 539.2

Т.П. Калмыкова^{1,4*}, А.В. Северин², П.Л. Иванов³, Ю.В. Костина⁴¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20² Московский государственный университет имени Ломоносова. Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы³ Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, 117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70⁴ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, 119991 Москва, Ленинский пр., 29

* e-mail: taisia2906@rambler.ru

ГИАЛУРОНОВАЯ КИСЛОТА КАК АКТИВНАЯ СРЕДА СИНТЕЗА ГИДРОКСИАПАТИТА

Синтезированы биоконпозиты на основе гидроксиапатита и гиалуроновой кислоты. Влияние гиалуроновой кислоты как активной среды синтеза для получения синтетических биоконпозитов гидроксиапатита со структурой нанокристаллов близкой к нативной, доказано комплексом физико-химических методов: ИК-НПВО-микроскопией, спектроскопией динамического светорассеяния, ротационной вискозиметрией и др.

Ключевые слова: биоминеральные синтетические конпозиты, наногидроксиапатит, гиалуроновая кислота (гиалуронан)

Применение биоконпозитов на основе гидроксиапатита (ГАП) обеспечивает успешное замещение костной ткани и в первую очередь определяется воспроизведением основных характеристик природного костного матрикса, которое, в свою очередь, зависит от его трехмерной структуры и химического состава [1, 2]. ГАП активнее проявляет свои биологические функции при приближении размеров нанокристаллов к «нативным». В данной работе синтезирован новым способом и изучен ряд образцов биоминеральных конпозитов на основе ГАП с закономерно изменяющейся концентрацией конпозитов; исследованы структурно-морфологические характеристики этих конпозитов, получены реологические характеристики суспензий и показано влияние гиалуроновой кислоты как активной среды синтеза, позволяющей получить близкие к нативным кристаллы ГАП в конпозитиях.

Синтез ГАП осуществляли по реакции: $10\text{CaO} + 6\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ по методике [3]. В лабораторный реактор с рН-метрическим контролем и раствором ГК (гиалуронан, натриевая соль ГК) заданной концентрации при непрерывном перемешивании вводили навеску СаО. Смесь гомогенизировали в течение 5–10 мин до установления стабильного значения рН (~12). Затем в реакционную смесь подавали стехиометрическое количество ортофосфорной кислоты. Характеристики полученных образцов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Условия синтеза и некоторые характеристики полученных образцов

Образец	Концентрация ГК, % (масс.)	Образец	Концентрация ГК, % (масс.)
ГАП-ГК-1	0.01	ГАП-ГК-4	0.1
ГАП-ГК-2	0.05	ГАП-ГК-5	0.2
ГАП-ГК-3	0.07	ГАП-ГК _{нм}	0.1

Микрофотографии образцов демонстрируют существенное изменение морфологии и размера нанокристаллов ГАП по сравнению с морфологией и размерами ГАП, синтезированного в среде без

гиалуронана («чистый» ГАП). Результаты анализа функции распределения наночастиц образцов биоконпозитов ГАП-ГК по длине и ширине сопоставлены с теми же параметрами «чистого» ГАП, (рис. 1).

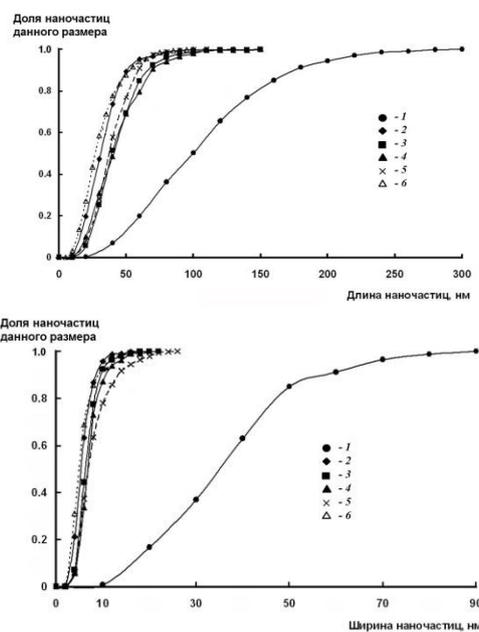


Рис. 1. Функции распределения по длине и ширине наночастиц «чистого» ГАП (1), и синтезированного в среде гиалуроновой кислоты различной концентрации и молекулярной массы: ГАП-ГК-3 (2); ГАП-ГК-2 (3); ГАП-ГК-4 (4); ГАП-ГК-5 (5) и ГАП-ГК низкомолекулярная (6).

Для поиска возможных объяснений разницы морфологической структуры наночастиц ГАП в зависимости от условий синтеза, методом ИК-НПВО микроскопии был проведен анализ конформационных изменений в ГАП, синтезированном в растворах гиалуронана разной концентрации. На рис. 2 приведены ИК-НПВО-спектры «чистого» ГАП и ГК в сравнении с ИК-НПВО-спектрами гидроксиапатита, синтезированного в высокомолекулярной гиалуроновой кислоте разной концентрации.

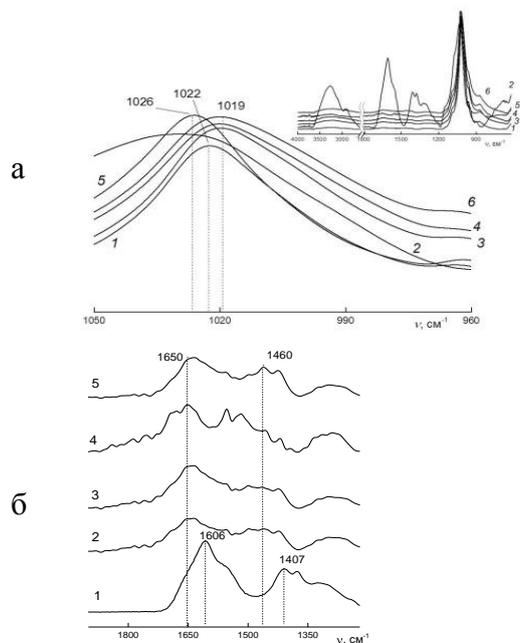


Рис. 2. а) фрагменты ИК-НПВО-спектров образцов ГАП, синтезированных в ГК концентрации 0.01 (ГАП-ГК-1, 3), 0.05 (ГАП-ГК-2, 4), 0.1 (ГАП-ГК-4, 5) и 0.2 % (масс) (ГАП-ГК-5, 6) в сравнении с ИК-НПВО-спектрами «чистого» ГАП (1) и ГК (2). На врезке – ИК-НПВО-спектры образцов в том же порядке; б) фрагменты ИК-НПВО-спектров образцов ГАП, синтезированного в ГК концентрации 0.01 (2), 0.05 (3), 0.1 (4) и 0.2 % (масс) (5) в сравнении со спектром ГК (1).

В средней области ИК-НПВО спектров исходных компонентов идентифицированы полосы поглощения смешанных колебаний РО гидроксиапатита (1022 см^{-1} , валентные и деформационные колебания связей Р=О и Р-О), валентных и деформационные колебания связей С-О глюкопиранового кольца ГК (1030 и 1080 см^{-1}) и карбоксилат-ионов COO^- (1600 и 1400 см^{-1}) [4]. В ИК-НПВО-спектрах образцов ГАП, синтезированных в ГК с увеличением концентрации гиалуронана от 0,01 до 0,2 % (масс) максимум полосы поглощения колебаний РО-связи сдвигается в длинноволновую область, что является одним из признаков возможных взаимодействий между компонентами. Вторым признаком такого взаимодействия можно считать сдвиг максимума полос поглощения ионов COO^- (рис. 4б). В исходной ГК (кривая 1) максимумы полос поглощения ионов COO^- регистрируются при 1606 (с плечом при 1560) см^{-1} (антисимметричные колебания) и при 1410 (с плечом при 1320) см^{-1} (симметричные колебания). При синтезе ГАП в ГК оба максимума сдвигаются в коротковолновую область (1650 и 1460 см^{-1} соответственно). С точки зрения электронной теории и представлений Беллами и Уильямса [5], ослабление поляризации связи приводит к увеличению частот колебаний, то есть сдвигу максимума полосы поглощения в коротковолновую область. Усиление же поляризации связи, наоборот, приводит к сдвигу максимума в длинноволновую область. Можно утверждать, что при синтезе ГАП в 0,1 % растворе ГК происходит ослабление поляризации связи Р-О и локализация электронной плотности на связи Р=О, то есть образование монодентатного комплекса, а при синтезе в ГК других концентраций – делокализация электронной плотности на всем анионе и образование

бидентатного комплекса [6]. Можно предполагать, что для ГК 0,1% карбоксилат-ионы координируются только с ионами Ca^{2+} , что при дальнейшем введении фосфатных групп в синтетическую среду вызывает перераспределение электронной плотности на связях О-Р=О в ГАП. В случаях с ГК другой концентрации происходит координация карбоксилат-ионов не только на катионы Ca^{2+} , но и на всю фосфатную группу ГАП, что приводит к делокализации электронной плотности на анионе и наблюдаемому в ИК-спектрах длинноволновому сдвигу максимума полосы поглощения. Другими словами, структура кристалла ГАП изменяется в зависимости от условий синтеза, то есть ГК выступает как активная среда синтеза биокompозита.

Для сравнения устойчивости суспензий биокompозита, полученного вышеописанным синтезом, и суспензий на основе «чистого» ГАП, два образца с одинаковой концентрацией твердой фазы смешивали с ГК до получения заданного концентрационного ряда. Полученные образцы разделили на две партии. Первую стерилизовали в автоклаве и в свою очередь разделяли на две группы: одну группу хранили в холодильнике, вторую – при комнатной температуре. Вторую партию образцов хранили в аналогичных условиях без предварительной стерилизации. На рис. 3 показаны результаты после 3 мес. хранения; точки-треугольники соответствуют нестабильным образцам (при хранении наблюдали выпадение осадка и уменьшение вязкости), точки-кружки – стабильным.

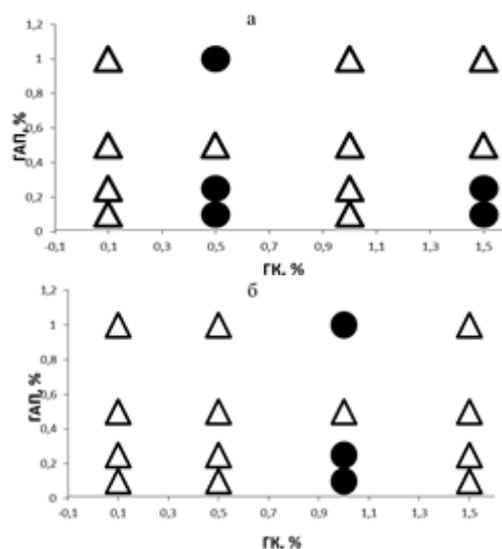


Рис. 3. Концентрационные ряды биоминеральных композиций на основе ГАП, синтезированного в среде ГК (а) и на основе «чистого» ГАП (б), полученные разбавлением исходного образца ГК до заданных концентраций.

Интервалы концентраций, при которых образцы стабильны, различаются для синтезированных в ГК биокompозитов по сравнению с серией, полученной для «чистого» ГАП.

Реологические исследования стабильных суспензий проводили на ротационном вискозиметре Anton Paar Physica MCR-301 на рабочем узле «конус-плоскость» в режиме controlled rate и на вискозиметре «Реотест», также с использованием рабочего узла «конус-плоскость».

Кривые течения (рис. 4а) типичны для полимерных растворов: наблюдается участок наибольшей ньютоновской вязкости и так называемая структурная ветвь.

На протяжении структурной ветви вязкость снижается более, чем на 2 порядка. Стоит отметить отсутствие предела текучести, несмотря на то, что его выявлению было уделено особое внимание.

Зависимости модулей накопления (G') и потерь (G'' , рис. 4б) также типичны для вязкоупругих полимерных систем. При малых частотах значения G'' превышают таковые для G' , с повышением частоты значения обоих модулей растут, но для G' – быстрее, чем для G'' ; и при частотах более 10 Гц вклад упругой составляющей в общий реологический отклик системы становится большим, чем вязкой.

Отсутствие предела текучести в сочетании с наблюдаемой стабильностью системы заставляет предположить, что основным фактором стабилизации суспензии ГАП в ГК является не структурно-механический, а адсорбционный, что подтверждает анализ данных ИК-НПВО-микроскопии о возможной переионизации, т.е. хемосорбции.

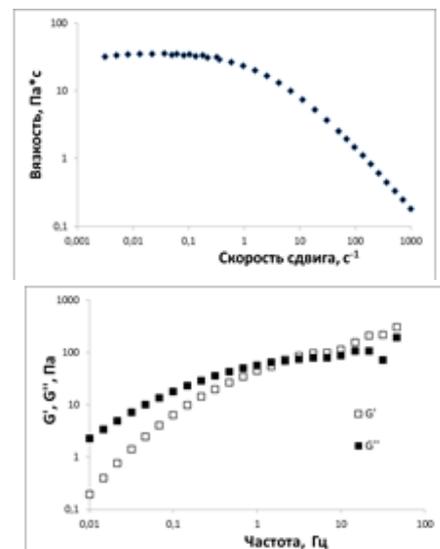


Рис. 4. а) Зависимость вязкости от скорости сдвига для системы 0,25% ГАП+ 1,5% ГК в воде при 20°C.; б) зависимости модулей накопления (G') и потерь (G'') от частоты для системы 0,25% ГАП+ 1,5% ГК в воде при 20°C

Калмыкова Таисия Петровна, магистрант 1 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Северин Александр Валерьевич, к.х.н., доцент кафедры радиохимии Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия, Москва.

Иванов Павел Леонидович, инженер-исследователь Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Россия, Москва.

Костина Юлия Вадимовна, к.х.н., доцент, ведущий научный сотрудник Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Россия, Москва.

Литература

1. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы / Пер. с японского. Под ред.: А.П. Шпака, В.Л. Карбовского. Киев.: Наукова думка, 1998. С. 17.
2. Панасюк А.Ф., Савашук Д.А., Ларионов Е.В., Кравец В.Н. // Биоматериалы для тканевой инженерии и хирургической стоматологии. 2004. № 1. С. 44. Ч. 1; № 2. С. 54. Ч. 2.
3. Галиуллина Л.Ф., Мазалева О.Н., Рудин В.Н., Салахов М.Х., Северин А.В., Силкин Н.И., Хайруллин Р.Н., Челышев Ю.А. // Ученые записки Казанского ун-та. Сер. Естественные науки. 2012. Т. 154. № 3. С. 127.
4. Bellamy L.J. The Infra-Red Spectra of Complex Molecules. London; New York: Methuen & Co. LTD; Willey, 1971.
5. Bellami L.J., Williams R.L. Infrared Spectra and Polar Effects. Dipolar Effects in α -Halogenated Carbonyl Compounds // J. Chem. Soc. 1957/ Part VII P. 4294.
6. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. Пер. с англ. к.х.н. Христенко Л. В. под ред. д.х.н. проф. Пентина Ю. А. М.: Мир, 1991.

*Kalmykova Taisia Petrovna**, *Severin Alexander Valerievich*, *Ivanov Pavel Leonidovich*, *Kostina Julia Vadimovna*

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

Chemistry Department of Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

N. S. Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials of RAS, Moscow, Russia

A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow, Russia

HYALURONIC ACID AS AN ACTIVE MEDIUM BY HYDROXYAPATITE SYNTHESIS

Abstract

Bio composites based on hyaluronic acid and hydroxyapatite were synthesized. Effect of hyaluronic acid as the active medium for the synthesis of synthetic hydroxyapatite bio composites with the structure of nanocrystals close to native, were showed by complex physical and chemical methods: ATR-FTIR microscopy, transmission electron microscopy, spectroscopy dynamic light scattering, rotational viscometry

Key words: biomineral synthetic composites, nano hydroxyapatite, hyaluronic acid.

УДК 661.666.1 + 666.3/7

Ч. Т. Т. Зьонг, М. В. Фолимонова, П. П. Файков, Н. А. Попова, Е. В. Жариков*

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

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

* e-mail: evzh@mail.ru

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ZrO_2 НА УПРОЧНЕНИЕ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ КОРУНДА С МНОГОСЛОЙНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

В работе рассмотрено получение методом искрового плазменного спекания композиционного материала на основе Al_2O_3 , упрочненного многослойными углеродными нанотрубками (МУНТ), а также влияние введения добавки ZrO_2 на упрочнение композита. Сделан вывод, что ZrO_2 слабо проявляет свой эффект упрочнения в случае одновременного введения с МУНТ в композиционный материал на основе Al_2O_3 .

Ключевые слова: Al_2O_3 ; ZrO_2 ; многослойные углеродные нанотрубки; композиционный материал; искровое плазменное спекание.

Развитие науки и современной техники требует создания новых материалов с заданными свойствами. Композиционные материалы предоставляются в этом плане наиболее перспективными. Благодаря возможности сочетания благоприятных свойств компонентов, композиционные материалы находят широкое использование в различных областях промышленности и техники.

Композиты с металлической матрицей в большинстве случаев не обладают достаточной удельной прочностью, а композиты с полимерной матрицей, обладающие высокими удельными механическими характеристиками, легко размягчаются при воздействии высоких температур. В этой связи композиционные материалы на основе керамической матрицы, стабильно работающие при высоких температурах, наделенные химической стойкостью, низкой плотностью и большими запасами сырья для их изготовления, являются, экономически выгодным выбором для технолога.

Al_2O_3 является традиционным распространенным видом керамики, которая сочетает такие благоприятные характеристики как высокая температура плавления, достаточно хорошие механические, электрофизические свойства, а также химическую стойкость. Как у других видов материалов, различные виды дефектов (поры, микротрещины) встречаются в структуре керамики, что уменьшает ее механические свойства.

Известно много способов улучшения механических свойств керамики на основе Al_2O_3 , в последнее время широко применяется способ введения в керамику на основе Al_2O_3 различных видов армирующих компонентов (частицы, волокна, другая фаза), в частности, углеродных нанотрубок [1], а также ZrO_2 [2], и др. Обычно, ZrO_2 оказывает заметный положительный эффект при введении в керамику на основе Al_2O_3 . Механические свойства Al_2O_3 - ZrO_2 композитов увеличиваются на 100 % по сравнению с исходным материалом [3].

В настоящей работе исследованы свойства, микроструктура, а также оптимальный режим получения композиционных материалов на основе Al_2O_3 при одновременном введении ZrO_2 и МУНТ.

Композиционные материалы на основе Al_2O_3 с различными концентрациями УНТ от 10 до 50% об. и добавлением 20% масс. ZrO_2 получены искровым плазменным спеканием при различных температурах (1450, 1500, 1650°C, выдержка 5 минут). Все характеристики композита были исследованы и сравнены с образцами, не содержащими УНТ. Исходные материалы: порошок гидрата $Al(OH)_3$, порошок ZrO_2 (стабилизированный 3 % мол. Y_2O_3) многослойные углеродные нанотрубки фирмы Вауге, имеющие длину ≤ 1 мкм, диаметр в пределах 4-13 нм. Характеристики образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (Jeol JSM-5910LV, QUANTA 3D 200) и рядом других стандартных методов.

Процесс изготовления композиционных образцов включал следующие этапы: синтезирование порошка; измельчение, смешение и гомогенизация; сушка, прессование и спекание; механическая обработка и изучение ряда свойств путем проведения стандартных испытаний.

Порошок α - Al_2O_3 был получен при 1100°C из гидрата. Нанотрубки предварительно диспергировали ультразвуком (20 кГц) в поливинилолом спирте. Порошок α - Al_2O_3 , порошок ZrO_2 , предварительно обработанные МУНТ были вместе механоактивированы в планетарной мельнице в течение 20-30 минут. Полученная суспензия высушивалась при одновременном тепловом и инфракрасном воздействии.

На рисунке 1 приведена зависимость механических характеристик композиционных образцов от содержания МУНТ. Синтезированные при температуре обжига 1450-1500°C, композиты имеют низкую плотность и высокую пористость, в среднем достигающую 5-10 %. Композиты, полученные при температуре обжига 1650°C, имеют высокую плотность, и пористость снижается до 1,5 %.

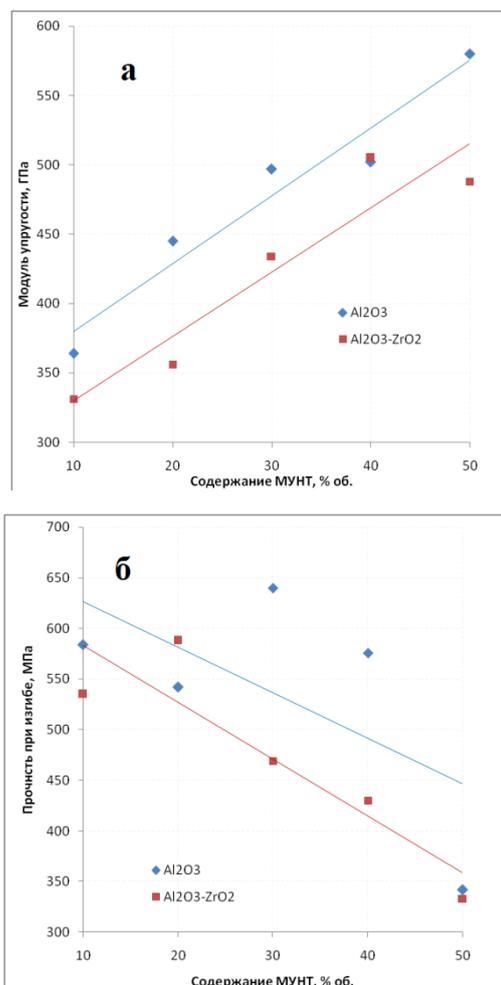


Рис.1. Зависимость модуля упругости (а) и прочности при изгибе (б) композитов на основе Al_2O_3 и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, армированных МУНТ от содержания МУНТ.

Определен оптимальный режим для синтеза композитов на основе Al_2O_3 и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$: температура спекания 1650°C (время нагрева 5 мин.), время выдержки при температуре 1650°C – 5 минут. При таком режиме были получены композиты с содержанием МУНТ (10-50 об. %) со следующими параметрами: пористость – 1,5 - 4%, прочность при изгибе - 470 – 640 МПа, модуль Юнга 354-500 ГПа. Максимальные значения механических характеристик полученных композитов в 2 раза превышают характеристики номинально чистой корундовой керамики.

Известно [4], что диоксид циркония упрочняет керамику из оксида алюминия благодаря его трансформационному переходу из тетрагональной в моноклинную модификацию, сопровождающемуся изменением объема. Оказалось, что в присутствии углеродных нанотрубок диоксид циркония не производит ожидаемого эффекта упрочнения для Al_2O_3 -МУНТ композита. Механические свойства тройных композитов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ -МУНТ оказываются даже несколько ниже, чем для Al_2O_3 -МУНТ без диоксида циркония, как показывает сравнение данных, приведенных на рис.1.

Можно предложить следующее объяснение. В отсутствие углеродных нанотрубок мелкие зерна ZrO_2 распределяются по границам кристаллитов корунда и, тем самым, сдерживают рост зерен Al_2O_3

[5]. При одновременном введении углеродных нанотрубок и ZrO_2 в композит, МУНТ создают “микросетки” вокруг зерен оксида алюминия. Образование микросеток препятствует равномерному распределению частиц ZrO_2 по границам зерен корунда. С увеличением содержания МУНТ, эффект микросетки становится сильнее, что приводит в результате к формированию достаточно крупных агломератов диоксида циркония (рис. 2,б) в матрице композита. При этом происходит уменьшение плотности распределения частиц ZrO_2 в композите, вследствие чего вероятность встречи трещины с зерном диоксида циркония снижается, и, соответственно, упрочнение, связанное с трансформационным переходом ZrO_2 становится незначительным.

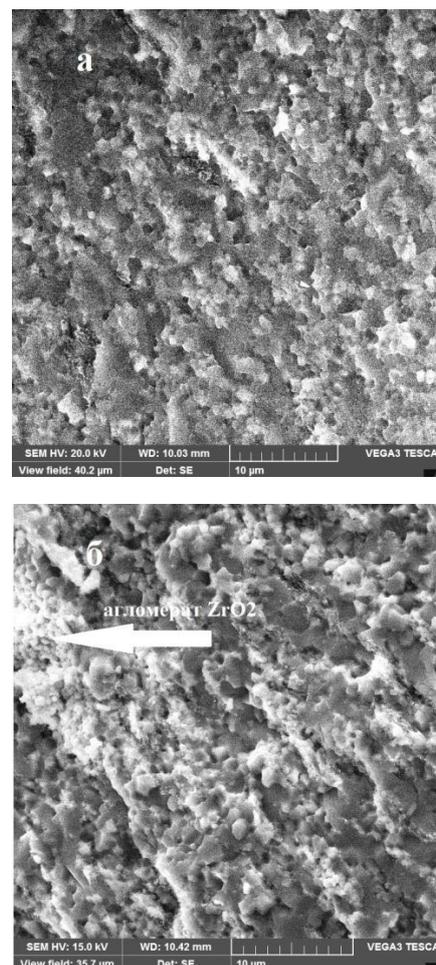


Рис.2. (а) - Микроструктура композитов на основе Al_2O_3 , армированных 30% об. МУНТ. (б) – микроструктура композитов на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, армированных 30% об. МУНТ.

Таким образом, были синтезированы искровым плазменным спеканием и исследованы керамические композиционные материалы на основе Al_2O_3 и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, армированные многослойными углеродными нанотрубками в количестве до 30% об. Установлена оптимальная температура синтеза 1650°C , которая обеспечивает получение композитов с пористостью 1,5 - 4%, прочностью при изгибе - 470 – 640 МПа, модулем Юнга 354-500 ГПа. Максимальное значение механических

характеристик полученных композитов в 2 раза выше, чем у стандартной корундовой керамики. В присутствии углеродных нанотрубок диоксид циркония не производит ожидаемого эффекта упрочнения для Al_2O_3 -МУНТ композита. Предложено объяснение снижения армирующего действия диоксида циркония в присутствии МУНТ, состоящее в следующем. Образование микросеток МУНТ вокруг зерен оксида алюминия препятствует

равномерному распределению частиц ZrO_2 на границах зерен, и, с увеличением концентрации МУНТ, приводит к формированию достаточно крупных агломератов диоксида циркония в матрице композита. Вследствие этого вероятность встречи трещины с зерном диоксида циркония снижается, и, соответственно, упрочнение, связанное с трансформационным переходом ZrO_2 становится незначительным.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 14-19-00522.

Чан Тхи Тхуй Зьонг - аспирант кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Фолимонова Мария Валерьевна – магистр кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Файков Павел Петрович - к.т.н., доцент кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Попова Нелля Александровна - ведущий инженер кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Жариков Евгений Васильевич - д.т.н., профессор кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Литература

1. Ч. Т. Т. Зьонг, П. П. Файков, Н. А. Попова, Д. М. Сovsky, Е. В. Жариков. Композиционный материал на основе Al_2O_3 : MgO , упрочненный углеродными нанотрубками. Успехи в химии и химической технологии. Том XXVIII. 2014. №6: 79-82.
2. Yoshihiko Takano, Tomohito Ozawa, Masaru Yoshinaka, Ken Hirota, and Osamu Yamaguchi. Microstructure and Mechanical Properties of ZrO_2 (2Y)-Toughened Al_2O_3 Ceramics Fabricated by Spark Plasma Sintering. Journal of Materials Synthesis and Processing, V. 7. 1999. No. 2.: 107-111.
3. А.А.Козулин, Е.Г.Скрипнях, В.А.Скрипнях, Трещиностойкость оксидных керамических композитов с трансформационным упрочнением при квазистатических и динамических условиях нагружения. Известия высших учебных заведений, серия физика, Т. 55. 2012. № 7: 81-85.
4. Гузман И. Я., Химическая технология керамики, Стройматериалы, 2003, С. 496.
5. M. J. Abden, J. D. Afroze, M. A. Mamun, and M. M. Haque. Microstructure and mechanical properties of ZrO_2 -40 wt% Al_2O_3 composite ceramics. Mater. Express, Vol. 4, 2014., No. 4: 317-323.

*Tran Thi Thuy Duong, Faikov Pavel Petrovich, Popova Nellia Aleksandrovna, Zharikov Evgeny Vasilievich**

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

* e-mail: evzh@mail.ru

EFFECT OF ZrO_2 ADDITION ON REINFORCEMENT OF COMPOSITE BASED ON ALUMINA AND MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES

Abstract

The work discusses the fabrication of composite material based on alumina reinforced by multi-walled carbon nanotubes using the spark plasma sintering and investigates the influence of ZrO_2 addition on reinforcement of composite. It was concluded that ZrO_2 weakly affects when addition to alumina-based composite material is carried out together with multi-walled carbon nanotubes.

Key words: Al_2O_3 ; ZrO_2 ; multi-walled carbon nanotubes; composite material; spark plasma sintering.

УДК 678.06: 691.175.5/8

Хоанг Тхань Хай*, А. А Серцова., Е. В Юртов

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

125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

* e-mail: kostroma12@gmail.com

СПОСОБЫ МОДИФИКАЦИИ БОРАТА ЦИНКА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ОГНЕСТОЙКИХ КОМПОЗИТОВ

В работе получены наночастицы бората цинка покрыты оксидом кремния для создания огнестойких композитов. Качественный состав полученных образцов определяли с помощью ИК-Фурье. Полученные образцы добавляли в эпоксидную смолу для создания огне- и термостойких композиций и исследовали распределение добавок в полимерной матрице. Установлено, что наночастицы борат цинка модифицированные оксидом кремния более равномерно распределяются в эпоксидной смоле по сравнению с немодифицированной добавкой.

Ключевые слова: наночастицы бората цинка, модификация бората цинка, огнестойкость, модификация наночастиц, эпоксидная смола

Создание огне- и термостойких полимерных композиционных материалов является приоритетной задачей современной науки. Это связано с тем, что большая часть полимерных композитов, в том числе на основе эпоксидных смол, относятся к пожароопасным материалам, они горят с выделением большого количества токсичных веществ и не устойчивы к действию температуры. Высокая пожароопасность полимерных материалов - основной сдерживающий фактор их более широкомасштабного внедрения в такие области как авиация, судостроение, автомобилестроение, железнодорожный транспорт, строительство и пр. [1].

Для повышения пожарной безопасности материалов можно воздействовать на любую зону горения: замедлять реакции в конденсированной и газовой фазах, уменьшать тепловые потоки, падающие на полимер и проходящие внутрь материала, снижать количество выделяющегося при горении тепла, увеличивать тепловые потери. С давних времен одним из способов повышения пожарной безопасности горючих органических материалов, наряду с использованием негорючих огнезащитных покрытий, является введение антипиренов. В настоящее время эпоксидная смола широко используется для создания термостойких материалов путем введения антипиренов в матрицу смолы.

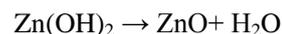
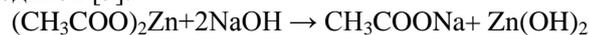
Важным параметром создания огне- и термостойких полимерных композиционных материалов, содержащих антипирены, является равномерное распределение добавки в полимерной матрице. Более равномерному распределению антипирена в матрице полимера может способствовать как уменьшение частиц добавки, так и модификация ее поверхности специальными веществами, меняющими ее заряд.

Данная работа направлена на поиск методов и подходов по равномерному распределению добавки бората цинка в эпоксидной смоле. В качестве замедлителей горения для эпоксидной смолы использовали наночастицы бората цинка, полученные методом осаждения из раствора [2].

На первом этапе работы наночастицы бората цинка размером 100 нм в «чистом» виде вводили в раствор эпоксидной смолы. Для равномерного распределения частиц использовали интенсивное перемешивание (2000 об/минут), высокую температуру, понижение вязкости раствора и пр.

Однако изменение параметров синтеза не значительно повлияли на распределение добавки наночастиц бората цинка в матрице эпоксидной смолы.

Для более равномерного распределения добавки наночастиц бората цинка покрывали оболочкой SiO₂. На втором этапе работы, сначала получали наночастицы оксида цинка, в соответствии с методикой [3]:



Средний размер частиц оксида цинка, полученный по указанной методике, составил 80 нм.

В первом варианте (вариант 1) получения наночастиц, покрытых SiO₂, наночастицы оксида цинка смешивали с водно-спиртовым (в соотношении 1:4) раствором борной кислоты, после чего к раствору добавляли аммиак. Полученную смесь интенсивно перемешивали, затем добавляли тетраэтоксисилан (ТЭОС) в разных концентрациях. Смесь выдерживали в течении 10 часов при 85°С. Полученный осадок сушили, промывали, отжигали в муфельной печи при 100°С, 5 часов. Качественный состав полученных образцов исследовали с помощью ИК-Фурье, соответствующие спектры приведены на рисунке 1.

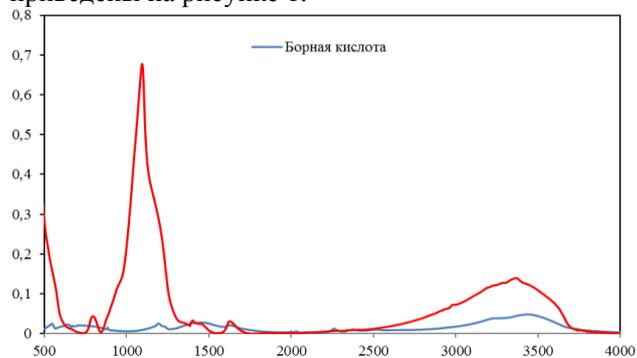
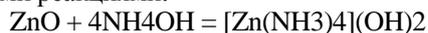


Рис.1. ИК-Фурье спектры образца бората цинка модифицированного оксидом кремния по варианту 1.

Во втором варианте (вариант 2) - наночастицы оксида цинка смешивали с аммиаком, затем добавляли тетраэтоксисилан (ТЭОС) в разных концентрациях [4]. Выдерживали полученный раствор в течении 6 часов. Полученный осадок ZnO/SiO₂ сушили, промывали, отжигали в муфельной печи при 100°С, 5 часов.

Приведенный синтез, описывается следующими химическими реакциями:



Затем полученный порошок ZnO/SiO₂ смешивали с борной кислотой и подвергали действию УЗ в течении 5 минут для перемешивания. Полученную смесь выдерживали в течении 10 часов при 85° С и сушили в муфельной печи при 100°С около 3х часов. Качественный состав полученных образцов исследовали с помощью ИК-Фурье, соответствующие спектры приведены на рисунке 2.

Данные ИК-Фурье подтверждают образование частиц бората цинка, покрытых оболочкой SiO₂. Полученные добавки модифицированных боратов цинка вводили в эпоксидную смолу. Установлено, что модифицированный борат цинка более равномерно распределяется в эпоксидной смоле, особенно высокие результаты показал модифицированный борат цинка, полученный по варианту 1.

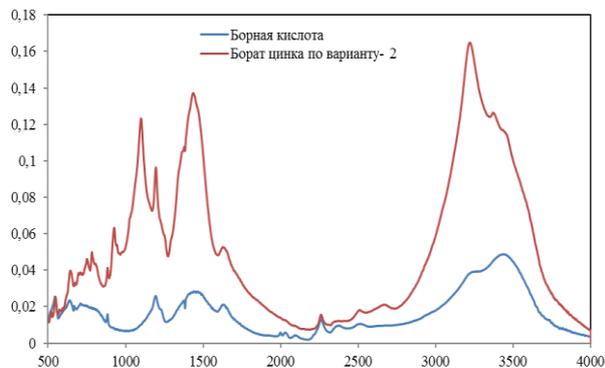


Рис.2. ИК-Фурье спектры образца бората цинка модифицированного оксидом кремния по варианту 2.

Таким образом, модификация наночастиц бората цинка оксидом кремния способствует более распределению добавки в полимерной матрице.

Юртов Евгений Васильевич член-корреспондент РАН, профессор, доктор химических наук. Ректор РХТУ им. Д.И.Менделеева, заведующий кафедрой наноматериалов и нанотехнологии, Россия, г. Москва

Серцова Александра Анатольевна доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И.Менделеева, кандидат химических наук. Россия, г. Москва

Хоанг Тхань Хай стажер кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И.Менделеева Россия, г. Москва

Литература

- Серцова А.А., Маракулин С.И., Юртов Е. В. Наночастицы соединений металлов- замедлители горения для полимерных композиционных материалов//Российский химический журнал, 2015, т.59, №3, с. 78- 85.
- Baran Acarali, N. Tugrul, E. Moroydor Derun, S. Piskin, Production and characterization of hydrophobic zinc borate by using palm oil. Int. J. Miner Metall. Mater. 20(11), 1081–1088 (2013)
- Маракулин С.И., Серцова А.А., Юртов Е.В. Получение наночастиц бората цинка // Сб. Научных трудов " Успехи в химии и химической технологии", 2013, Т. XXVII, №6, с. 107-109.
- Tsz-ting Wong, Kin-tak Lau, Wai-yin Tam, Julie A. Etches, Jang-Kyo Kim, Ying Wu. Effects of silane surfactant on Nano-ZnO and rheology properties of nano-ZnO/epoxy on the UV absorbability of nano-ZnO/epoxy/micron HGF composite// Composites Part B – 2016.- Т.90.-С. 378- 385.
- Собурь С.В. Огнезащита материалов и конструкций. Пожарная безопасность предприятия: Справочник. М.: Пожкнига, 2004, 260 с.
- H.E. Eltepe, D. Balköse, and S. Ulkuş, Effect of temperature and time on zinc borate species formed from zinc oxide and boric acid in aqueous medium, Ind. Eng. Chem. Res., 46(2007), No. 8, p. 2367.
- Schubert DM, Alam F, Visi MZ, Knobler C. Structural characterization and chemistry of the industrially important zinc borate, Zn[B₃O₄(OH)₃]. Chem. Mater. 2003; 15(4): 866–871.
- Shen KK. Zinc borates as multifunctional fire retardants in halogen-free polyolefins. Fourteenth Annual BCC Conference on Flame Retardancy, Stamford, CT, June 2003.

Hoang Thanh Hai, Alexandra A. Sertsova, Evgeny V.Yurtov *

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

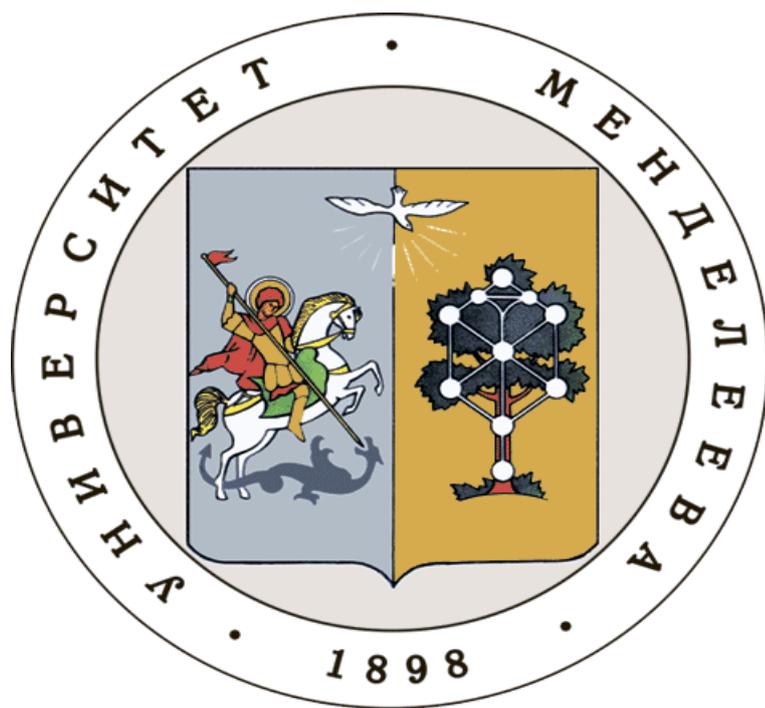
*e-mail: nanomaterial@mail.ru

METHOD OF TREATMENT ZINC BORATE TO CREATE A NONFLAMMABLE COMPOSITES

Abstract. Epoxy resin/zinc borate nanocomposites were prepared by the method solution blending. The contents of nanoparticles in the nanocomposites were varied from 5 wt % to 15 wt %. The addition of zinc borate nanoparticles into the epoxy matrix resulted in a significant increment in the thermal stability and activation energy of thermal degradation. The epoxy nanocomposite exhibited an increase in storage modulus and glass transition temperature compared to the neat epoxy.

Key words: zinc borate, epoxy nanocomposite, flame retardants, thermal degradation, epoxy resins.

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



При поддержке

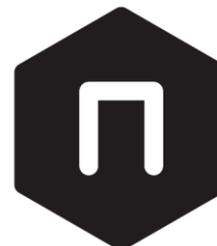
**Российского химического
общества им. Д. И. Менделеева**



ООО «БИНАКОР-ХТ»



**Федерального государственного
учреждения культуры "Политехнический
музей"**



Научное издание

УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Том XXX

№ 12 (181) 2016

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