



ԵՐԵՎԱՆԻ ՊԵՏԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

YEREVAN STATE UNIVERSITY

ЕРЕВАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



*Четвёртая международная конференция стран СНГ
«Золь-гель синтез и исследование
неорганических соединений, гибридных
функциональных материалов и дисперсных систем»*

«Золь-гель-2016»

Тезисы докладов

19-23 сентября 2016 года
Ереван, Армения

**Федеральное агентство научных организаций (ФАНО) России
Российская Академия наук
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова
Министерство науки и образования Республики Армения
Государственный комитет по науке
Ереванский государственный университет
Национальная Академия наук Республики Армения (НАН РА)
Отделение химии и наук о Земле
Институт общей и неорганической химии им. М.Г.Манвеляна**

**Четвёртая международная конференция стран СНГ
«Золь-гель синтез и исследование
неорганических соединений,
гибридных функциональных материалов
и дисперсных систем»**

**«Золь-гель 2016»
Ереванский государственный университет**



**19-23 сентября 2016,
г. Ереван, Армения**

УДК 546:06

ББК 24.1

3-817

Конференция проводится при участии и поддержке:

**Федеральное агентство научных организаций России
Российская Академия наук
Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова, РАН**

**Министерство науки и образования Республики Армения,
Государственный комитет по науке
Ереванский государственный университет**

**Отделение химии и наук о Земле НАН РА
Институт общей и неорганической химии
им. М.Г.Манвеляна, НАН Республики Армении**

3-817 «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных
функциональных материалов и дисперсных систем»: Четвёртая международная
конференция стран СНГ, -Ер., Изд-во ЕГУ, 2016, 98 с.

УДК 546:06

ББК 24.1

ISBN 978-5-8084-2124-0

© Изд-во ЕГУ, 2016

**Организационный комитет конференции благодарит
за финансовую поддержку
Ереванский коньячный завод «Арарат»**

Оргкомитет

Председатель организационного комитета:

академик Шевченко В.Я. (ИХС РАН, Санкт-Петербург)

Заместители Председателя организационного комитета:

академик Геворгян Г.Г. (ЕГУ, Ереван, Армения)

академик Тавадян Л.А. (ИХФ НАН РА, Ереван, Армения)

Ученый секретарь, координатор

проф. Хачатрян А.Г. (ЕГУ, Ереван, Армения)

Заместитель координатора по общим вопросам

Алексян Г.М.

Члены оргкомитета:

проф. Агафонов А.В. (ИХР, Иваново)

д.х.н. Арутюнян Р.С. (ЕГУ, Ереван, Армения)

д.х.н. Бакланова Н.И. (ИХТТМ СО РАН, Новосибирск)

чл.-корр. НАН РА Давтян С.П. (ГИУА, Ереван, Армения)

проф. Захаров А.Г. (ИХР, Иваново)

д.х.н. Ю.Л. Зуб (ИХП НАНУ, Киев, Украина)

д.т.н. Князян Н.Б. (ИОНХ НАН РА, Ереван, Армения)

д.х.н. Козик В.В. (ТГУ, г. Томск, Россия)

чл.-корр. НАНУ Корнилович Б.Ю. (ИСПЭ НАНУ, Киев, Украина)

д.х.н. Толстой В.П. (СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия)

проф. Тоноян А.О. (ГИУА, Ереван, Армения)

д.х.н. Хонина Т.Г. (ИОС УрО РАН, Екатеринбург, Россия)

д.х.н. Шабанова Н.А. (РХТУ, Москва)

д.х.н. Шилова О.А. (ИХС РАН, С-Петербург)

prof. Kessler V.G. (SUAS, Uppsala, Sweden)

prof. Nedelec J.-M. (University of Clermont-Ferrand, Clermont-Ferrand, France)

prof. Seisenbaeva G.A. (SUAS, Uppsala, Sweden)

Локальный оргкомитет:

Хачатрян Г.А. (ЕГУ)

Алексян Г.М. (ЕГУ)

Айрапетян С.С. (ЕГУ)

Вардапетян С.М. (ЕГУ)

Асмангулян А.А. (ЕГУ)

Акопян А.Г. (ЕГУ)

Мангасарян Л.Г. (ЕГУ)

Айрапетян Л.С. (ЕГУ)

Пленарные доклады



CATIONIC SUBSTITUTION IN BIOCERAMIC: A FINE TUNING OF BIOLOGICAL MATERIALS

G. Renaudin^{1,2}, S. Gomes^{1,2}, C. Vichery^{1,2}, J.-M. Nedelec^{1,2}

¹*Université Clermont Auvergne, SIGMA Clermont, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand,
BP 10448, F-63000 CLERMONT-FERRAND, FRANCE*

²*CNRS, UMR 6296, ICCF, F-63178 AUBIERE, France (jean-marie.nedelec@sigma-clermont.fr)*

Human allograft is by far the best solution for repairing and reconstructing human skeleton. Upon trauma or as a consequence of a disease, clinical situations where the surgeon need bone defect filling materials are very frequent. When autograft or allograft is possible, this will always be the preferred solution. Unfortunately, in many cases, the surgeon has to use synthetic bone filling materials, either because the volume to be filled is too important or the co-morbidity an issue. Among all potential materials, bioceramics are the most interesting and commonly used materials. Behind the word bioceramics, mainly calcium phosphates are found but also some compositions of silicate glasses known as bioactive glasses¹. The common feature of these two classes of materials is a kinetic modification of the material surface upon interaction with biological medium resulting in the integration of the implanted material (osteointegration). Some particular compositions are even bioactive meaning that they stimulate the body self-repairing process (osteinduction).

Beyond these remarkable properties, it is highly desirable to bring multifunctionality to the bioceramic. Chemical doping through ionic substitution is a very efficient and convenient way to do it. In this lecture, we will focus on cationic substitution in hydroxyapatite and tricalcium phosphate but also in bioactive glasses. We will try to demonstrate how fine knowledge of crystallochemistry taking place in these materials is necessary to fully understand the material behaviour. Using the example of zinc doping in biphasic calcium phosphates², we will show that unsuspected doping mechanisms can be put forward. In this example, bioceramics with anti-inflammatory property can then be produced with a fine-tuning of the material. Other examples concerning materials with luminescent properties for diagnostic³, antibacterial activity, anti-osteoporosis property and others will be presented. The take home message of this lecture is that upon thorough knowledge of materials chemistry taking place upon doping, it is now possible to reach on demand design of multifunctional biomaterials with improved properties.

[1] Hench, L.L., Journal of the American Ceramic Society 74(7), 1487-1510 (1991)

[2] S. Gomes, G. Renaudin, E. Jallot and J.-M. Nedelec, Chemistry of Materials 23(12), (2011), 3072-3085.

[3] P. Sobierajska, R. Pazik, Robert, K. Zawisza, G. Renaudin, J.-M. Nedelec, R. Wiglusz, Cryst. Eng. Comm, Accepted (2016) DOI: 10.1039/C6CE00320F

THE SOL-GEL SYNTHESIS, STRUCTURE AND BIOSTABILITY OF HYDROPHOBIC, SUPERHYDROPHOBIC AND SUPERHYDROPHILIC COATINGS

Shilova O.A.¹, Vlasov D.Yu², Zelenskaya M.S.², Khamova T.V.¹, Krasil'nikova L.N.¹,
Tsvetkova I.N.¹, Efimova L.N.¹, Petrova I.V.¹, Glebova I.B.¹, Ladilina E.Yu.³,
Lyubova T.S.³, Baten'kin M.A.³, Kruchinina I.Yu.¹

¹*Institute of Silicate Chemistry of RAS, olgashilova@bk.ru*

²*Saint-Petersburg State University, dmitry.vlasov@mail.ru*

³*G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of RAS, eladilina@gmail.com*

Sol-gel technology allows controlling the surface properties of the coatings such as a hydrophobic/hydrophilic, superhydrophobic/superhydrophilic. These parameters can be adjusted by changing of both the sol-gel compositions and the surface architecture. The additives of the fluorine-containing compounds promote of surface smoothness and improving degree of hydrophobicity of coatings [1]. The additives of aerosil into sols, including: hydrophobized ones, and in combination with fluoride compounds, – allows to obtain coatings with special micro- and nanorelief, thereby increasing the superhydrophobic properties and contact angle up to 160-170° [2, 3]. The purpose of this research was to identify the influence of the structure and the surface topography, degree of hydrophobicity/hydrophilicity on the coatings biostability against a number of bacteria and fungi.

1. Khamova T.V., Shilova O.A., Ladilina E.Yu., et al. Sol-gel synthesis and the study of the surface of epoxide-siloxane and epoxide-titanate coatings// Glass Phys. Chem. 2013.

Vol. 39, No 5, pp. 540-547.

2. Shilova O.A., Proskurina O.I., Antipov V.N., et al. The sol-gel and hydrophobic properties of antifriction coatings for use in high-speed mini-turbogenerators // Glass Phys. Chem. 2014. Vol. 40, No 3, p.p. 319-323.

3. Khamova T.V., Shilova O.A., Krasil'nikova L.N., et al. Sol-gel synthesis and study of the hydrophobicity of coatings prepared using modified aerosol // Glass Phys. Chem. 2016.

Vol. 42, No 2, p.p. 194-201.

ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Захаров А.Г.^{а,б}, Воронова М. И.^а, Суров О.В.^а, Краев А.С.^а, Исаева Д.А.^б, Митюхина И.С.^б

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии растворов им. Г.А.Крестова Российской академии наук

^бФедеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

"Ивановский государственный химико-технологический университет"

agz@isc-ras.ru

Исследована пористая структура пленок и аэрогелей кремнезема, полученных золь-гель синтезом при использовании в качестве темплата частиц нанокристаллической целлюлозы (НКЦ). В качестве прекурсора кремнезема использовали тетраэтоксисилан. Изучено влияние концентрации, рН водной дисперсии наноцеллюлозы, содержания целлюлозы в композите, а также способа сушки на удельную площадь поверхности, объем пор и распределение пор по размерам синтезированных мезопористых кремнеземов.

Размер и объем пор в образцах имеют тенденцию к росту с увеличением содержания НКЦ в исходном композите. При этом наблюдается максимальное увеличение удельной поверхности образцов с содержанием НКЦ ~15÷25 %, которые, кроме того, характеризуются четко выраженным бимодальным распределением пор по размерам. Образцы, высушенные сублимационной сушкой (аэрогели) характеризуются очень узким распределением пор – приблизительно 4 нм. Выяснено, что оптимальными условиями для получения образцов с максимальной удельной площадью поверхности является более кислый раствор (рН=1.6) и средняя концентрация НКЦ (5 г/л).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-43-03022-р_центр_а. Данные получены с использованием оборудования центра коллективного пользования "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований".

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА ПОЛИМЕРНЫХ ПОДЛОЖКАХ

А.В.Агафонов, О.И.Давыдова, Т.В.Герасимова, А.С.Краев,
О.Л.Галкина, Д.А.Афанасьев, Е.П.Гришина, К.В.Иванов

Институт химии растворов им.Г.А.Крестова РАН, г.Иваново, Россия

Разработка низкотемпературного (без стадии обжига) золь-гель метода для нанесения оптически активных пленок на поверхность полимерных субстратов представляет интерес в связи с перспективами применения такого подхода для создания материалов избирательно поглощающих в определенном диапазоне длин волн, имеющих фотокаталитическую или фотохромную активность с помощью методов струйной печати, напыления, погружения, центрифугирования.

Данный доклад посвящен результатам разработки низкотемпературного метода получения пленкообразующих растворов диоксида титана, обеспечивающих пленкам из TiO_2 , нанесенным на поверхность прозрачной полимерной подложки оптическую прозрачность и высокую фотокаталитическую активность в видимой области спектра, и фотохромных покрытий на полиэфирной подложке на основе систем диоксид титана-наносеребро.

Проанализированы закономерности влияния послойного нанесения пленок из коллоидных растворов нанометаллов на оптические характеристики (коэффициенты пропускания в УФ, видимой и ближней ИК области спектра) нанопленок из диоксида титана на поверхности гибкого полимерного субстрата (полиэтилентерефталат) во взаимосвязи с диэлектрическими характеристиками пленок, включая частотные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь. Описано влияние УФ облучения на фотохромные переходы покрытий на основе систем диоксид титана-наносеребро на полиэфирной подложке.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 15-43-03148 р_центр_а

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ СОЗДАНИЯ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ «УМНЫХ» МАТЕРИАЛОВ

В.В. Козик¹, Л.П. Борило¹, В.К. Иванов^{1,2}, И.А. Курзина¹, Ю.Г.Слизов¹

¹*Томский Государственный Университет, химический факультет, Томск*

²*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва*

Масштабные изменения в сфере науки и образования все более остро ставят перед университетами всего мира задачу поиска равновесия между местным и международным участием в научных исследованиях, между фундаментальными и прикладными исследованиями, между генерацией новых знаний и производством знаний, пользующихся спросом на рынке. Между наукой в интересах общественного блага и наукой, как движущей силой коммерческой деятельности. В Томском государственном университете создан институт в виде консорциума по разработке умных материалов «Smart Materials and Technology» (SMTI), который нацелен на решение задач разработки «умных» материалов и технологий с последующим созданием продуктов для новых рынков AeroNet, AutoNet, SafeNet, EnergyNet. Особенностью такого института является объединение научно-образовательных возможностей нескольких факультетов химического и физического профиля по формированию научно-образовательного центра мирового уровня, обеспечивающего подготовку конкурентоспособных специалистов, проведение научных исследований в области прогнозирования на нано- и мезоуровне физико-химических свойств новых материалов и технологических процессов на основе математического и компьютерного моделирования с последующим переходом к полному циклу исследования, производства и внедрения «умных» материалов и технологий, реализация аддитивных технологий производства изделий и конструкций на основе «умных» материалов – с дальнейшей передачей разработок и направлением подготовленных специалистов на предприятия-партнеры. Направление по созданию полифункциональных материалов и разработке технологий их получения является актуальным и ключевым фундаментальным и технологическим приоритетом института. Развитию данного направления способствует появлению новых исследований, изучающих причины, содержание и перспективы новых технологий, включая золь-гель технологии получения полифункциональных материалов. К наиболее актуальным в области получения полифункциональных химических материалов и технологических процессов по прорывным направлениям, обеспечивающим эффективное развитие экономики и национальную безопасность страны можно выделить: термофотоактивные и фотоактивные материалы, в том числе для солнечной и возобновляемой энергетики, покрытия преобразующие и перераспределяющие излучение в широком диапазоне частот; биологически активные и биосовместимые композиционные материалы; катализаторы, фотокатализаторы, адсорбенты и мембраны для современных химических и смежных технологий; материалы для электронной техники и сенсорного анализа, наноразмерные и высокодисперсные порошки для аддитивных технологий; композиционные материалы для строительной индустрии.

В качестве примеров рассмотрены физико-химические основы целенаправленного синтеза золь-гель методом некоторых типов из указанных полифункциональных материалов, фотоактивных нанокристаллических материалов на основе оксидов кремния, титана, церия, оксида цинка и других неорганических полупроводников для использования в солнечной энергетике и биомедицине. Показано, что принципы функционирования фотоактивных наноматериалов, используемых в энергетике и биомедицине, имеют много общего. Второй тип полифункциональных материалов рассмотрен на основе гидроксипатита в качестве основы искусственной кости и матрицы катализаторов. Впервые рассмотрено получение и исследование физико-химических свойств биорезорбируемых материалов на основе синтезированного при СВЧ-воздействии модифицированного ГА и композитов не модифицированного ГА с полимерами молочной кислоты.

NEW TRENDS IN ORGANIC SOL-GEL SYNTHESIS. PHARMACOLOGICALLY ACTIVE HYDROGELS FOR MEDICAL AND VETERINARY PRACTICE

Khonina T.G.,^a Ivanenko M.V.,^a Shadrina E.V.,^a Larchenko E. Y.,^a Chupakhin O.N.^{a,b}

^a*Postovsky Institute of Organic Synthesis, Ural Branch of RAS, 22/20 S.Kovalevskoy/
Akademicheskaya st., Ekaterinburg, 620990, Russia, e-mail: khonina@ios.uran.ru*

^b*Ural Federal University, 19 Mira st., Ekaterinburg, 620002, Russia*

Last decade a fairly extensive series of works on sol-gel synthesis was realized, and the study of composition, structure, and physico-chemical properties of new hydrogels, based on organic precursors – functional biogenic elements polyolates (Si, Zn, B, Ca, P and others) – was performed in the Institute of Organic Synthesis¹⁻³. The influence of various factors (pH, molar ratio of precursor / polyol / water, gel-forming additives) on the process of gel formation was studied. In some cases biologically active compounds, such as chitosan and hydroxyapatite, were used as templates in sol-gel synthesis. General regularities and features of gelation process were established for various element-containing precursors in comparison with traditional alkoxy-precursors.

The pharmacological activity of synthesized hydrogels was preliminarily assessed. These hydrogels are non-toxic, they can be used in medical and veterinary practice both as independent drugs for topical application and as bases of pharmaceutical compositions, containing active drug additives or biologically active substances for the treatment of skin, soft tissues and mucous membranes diseases of various etiology.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, Project 15-03-01770.

1. Khonina T.G., Safronov A.P., Shadrina E.V. et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, **365**, 81.
2. Khonina T.G., Safronov A.P., Ivanenko M.V. et al. *Journal of Materials Chemistry B*, 2015, **3**, 5490.
3. Shtan'ko I.N., Khonina T.G., Bondarev A.N. et al. *Patent 2520969 RU*, 2014.

НОВЫЕ ИОНООБМЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКИХ, РАССЕЯННЫХ И РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Милютин В.В., Некрасова Н.А., Козлитин Е.А.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина
Российской академии наук (ИФХЭ РАН), vmilyutin@mail.ru*

В настоящее время сорбционные технологии широко используются в гидрометаллургии для извлечения из растворов редких, рассеянных и радиоактивных элементов, а также для очистки сточных вод от токсичных примесей. В данных процессах используются различные типы ионообменных материалов: органические ионообменные смолы, неорганические сорбенты, твердые экстрагенты и др.

Для выделения редкоземельных металлов и скандия используются органические ионообменные смолы, содержащие фосфоновые группы. Дополнительной селективности удастся достичь за счет введения различных темплатов на стадии формирования золь-гель гранул сорбента.

Интересными свойствами обладают, т.н. твердые экстрагенты (ТВЭКсы), получаемые совместной полимеризацией гель-гранул носителя и органического экстрагента. Одним из примеров такого типа сорбентов является ТВЭКС марки Axionit MND40T на основе экстрагента - тетраоктилдигликольамида, обладающий высокими сорбционными характеристиками по отношению к ионам РЗЭ, урана, тория.

Селективность неорганических сорбентов достигается на стадии формирования геля реакционной смеси с последующей химической и/или термической модификацией. Примерами селективных неорганических сорбентов, созданных с использованием золь-гель процессов являются ферроцианиды, фосфаты и оксигидраты переходных металлов, титаносиликаты щелочных металлов и ряд других типов сорбентов.

SOL-GEL SYNTHESIZED METAL OXIDE NANOPARTICLES AND NANOSTRUCTURES AS FUNCTIONAL CONSTITUENTS IN SMART DRUG DELIVERY SYSTEMS

Vadim Kessler, Gulaim Seisenbaeva

Department of Chemistry and Biotechnology, BioCenter SLU, Box 7015, 75007 Uppsala, Sweden

Metal-organic sol-gel technology based on the hydrolytic transformation of metal alkoxide precursors offers a facile approach to production of colloids composed of metal oxide nanoparticles. The latter are generated in a one-step hydrolysis-polycondensation process leading to species with oxometallate type structures with essentially crystalline oxide cores and amorphous shells bearing residual organic ligands. Crystallinity and surface reactivity of such particles can easily and reproducibly be controlled via the reaction conditions [1].

In the present communication principal focus will be set on such approaches as application of chelating electrically chargeable ligands for generation of biocompatible colloids for bioencapsulation and drug delivery [2], and on the use of solvothermal approaches along with in situ doping for the production of highly crystalline metal oxide nanoparticles with perspectives of theranostic applications [3]. The approaches using incorporation of the synthesized oxide nanoparticles into composite materials for dermal and potentially also oral drug delivery will also be described [4, 5].

References

1. G.A. Seisenbaeva, V.G. Kessler, *Nanoscale*, 2014, 6, 6229-6244.
2. V.G. Kessler, G.A. Seisenbaeva, S. Håkansson, M. Unell, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47, 8506-8509.
3. R. Pazik, R. Andersson, L. Kepinski, V.G. Kessler, J.M. Nedelec, G.A. Seisenbaeva, *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115, 9850-9860.
4. O.L. Galkina, V.K. Ivanov, A.V. Agafonov, G.A. Seisenbaeva, V.G. Kessler, *J. Mater. Chem. B*, 2015, 3, 1688-1698.
5. O.L. Galkina, K. Önnby, P. Huang, V.K. Ivanov, A.V. Agafonov, G.A. Seisenbaeva, V.G. Kessler, *J. Mater. Chem. B*, 2015, 3, 7125-7134.

HYBRID SOL-GEL ADSORBENT MATERIALS FOR UPTAKE OF RARE-EARTH ELEMENTS

Elizabeth Polido Legaria, Michail Samouchos, Vadim G. Kessler, Gulaim A. Seisenbaeva

*Department of Chemistry and Biotechnology, SLU BioCenter,
Box 7015, 75007 Uppsala, Sweden, Gulaim.Seisenbaeva@slu.se*

Rare earth element (REE) based materials gained a large importance in the last years due to their wide range of applications and therefore the development of technologies for their recycling has become an important research topic. In this work, magnetic hybrid nanoadsorbents functionalized with organosilane and alkylphosphonate derivatives were synthesized and their affinity to REE cations in solution was tested. SiO_2 nanoparticles and TiO_2 nanostructures were produced via a sol-gel process and were used as prototypes for adsorption. These materials can be turned magnetic by the introduction of Fe_3O_4 magnetic nanoparticles (MNP). MNP were produced by chemical co-precipitation of iron salts and coated with a thin layer of SiO_2 by alkaline hydrolysis of TEOS. The coating process was optimized, resulting in highly stable core-shell $\text{FeO}_x@\text{SiO}_2$ nanoparticles.

Suitable organic ligands for REE adsorption were synthesized and attached to the surface of both adsorbing materials. Successful surface ligand grafting and complexation with metal cations were assessed by FTIR, TGA and ^1H and ^{29}Si and ^{31}P Solid State NMR. La^{3+} , Dy^{3+} and Nd^{3+} uptake capacity was tested by complexometric titration and SEM-EDS analysis as well as desorption in acidic media. The observed selectivity in action of complexone-grafted adsorbents could be explained in the light of determined molecular structures of model REE complexes with different ligand moieties. The up-scaling and large scale testing of the designed materials were carried out using commercially available nano carriers.

References

1. E. Polido Legaria, S. Demirel Topel, V.G. Kessler, G.A. Seisenbaeva, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 1273-1282.
2. S. Demirel Topel, E. Polido Legaria, C. Tiseanu, J. Rocha, J.M. Nedelec, V.G. Kessler, G.A. Seisenbaeva, *J Nanopart. Res.*, 2014, **16**, 2783.
3. G.A. Seisenbaeva, I.V. Melnyk, N. Hedin, Y. Chen, P. Eriksson, E. Trzop, Y.L. Zub, V.G. Kessler, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 24575–24585.

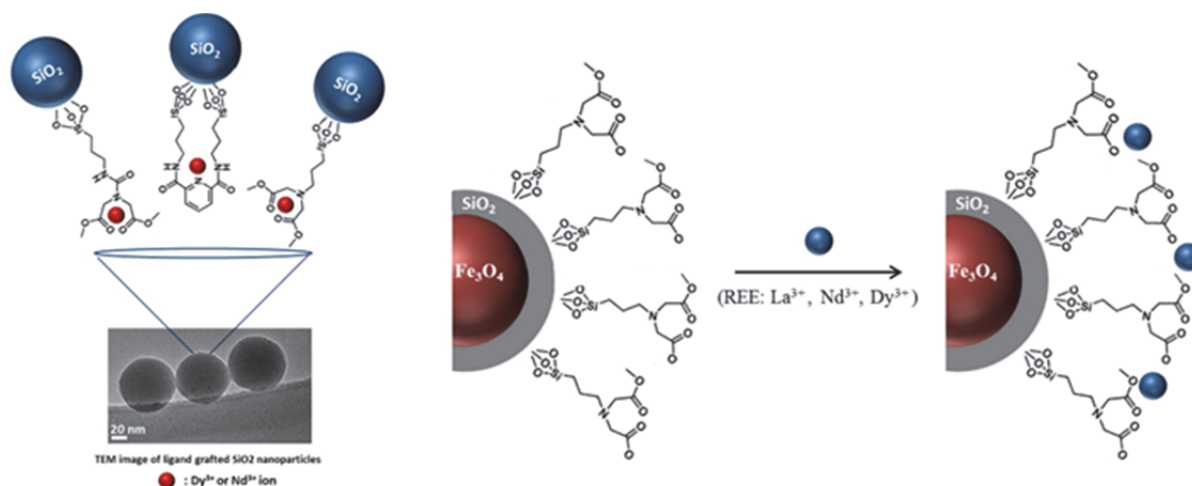


Figure. Sol-Gel hybrid nanoadsorbents – the morphology structure and function

FEW EXAMPLES OF APPLIED SOL-GEL TECHNOLOGIES DEVELOPED IN SCAMT

Vladimir V. Vinogradov, Alexander V. Vinogradov

ITMO University, St. Petersburg, 197101, Russian Federation, E-mail: vinogradov@scamt.ru



Figure 1. Demonstration of fire-fighting sol-gel foam.

The global market for Sol-Gel Products is forecast to reach US\$3.2 billion by 2020, driven by increasing investments in R&D, and expanding applications. Demand for Sol-Gel processing is surging due to the superior homogeneity and purity of glass and ceramic materials synthesized using the process, when compared to the conventional methods. The growth in the market is poised to benefit from the expanding use of sol-gel products in aerospace, automotive, construction, cosmetics, agriculture, analytical chemistry, food and beverages, architecture, biomedicine, chemical, defense, dentistry, electronics, environmental, refrigeration, and textiles.

In the Laboratory of Solution Chemistry of Advanced Materials and Technologies (SCAMT), ITMO University were successfully developed few sol-gel technologies for application in fire-fighting (fig.1), holography production, noninvasive optical glucose biosensors and thrombolytic grafts. In the framework of proposed lecture, the few stories starting from idea appearance to the release of the final products on the market will be fully represented and discussed.

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

^{1,2} Корнилович Б.Ю., ¹ Ковальчук И.А.

¹ *Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, г. Киев, ул. Генерала Наумова, 13*

² *Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», г. Киев, пр. Победы, 37, b_kornilovych@kpi.ua*

Одним из перспективных направлений в разработке новых композиционных материалов с упорядоченной супрамолекулярной структурой является золь-гель технологии с использованием в качестве одного из компонентов глинистых минералов. Целесообразность их использования обусловлена, прежде всего, наноразмерностью их плоских структурных пакетов, толщина которых составляет около 1 нм и которые могут выступать как основные структурообразующие элементы в золь-гель синтезе. С другой стороны, развитой нестехиометрический изоморфизм в структурных пакетах глинистых минералов и связанная с ним способность к ионному обмену дают возможность регулировать гидрофильно-липофильный баланс поверхности за счет замены небольших неорганических обменных катионов на большие органические ионы.

Ключевой идеей при создании высокопористых материалов на основе глинистых минералов является возможность создания гелевых структур на основе кремнезема непосредственно в межслоевом пространстве набухающих глинистых минералов с формированием упорядоченной кремнеземной структуры. Упорядоченную систему пор в таких структурах задают, как и в обычном темплатном синтезе, с помощью соответствующих ПАВ. На последней стадии процесса проводится термическая обработка образцов, при которой удаляются органические вещества и вода и остается силикатный каркас, построенный из плоских алюмокремнекислородных пакетов, прочно связанных между собой кремнеземными столбиками.

Полученные в результате золь-гель синтеза высокопористые структуры характеризуются повышенными структурно-сорбционными характеристиками. Дополнительная иммобилизация координационных соединений или наночастиц металлов на внешней и внутренней поверхности сорбентов позволило предложить ряд эффективных технологий глубокой очистки жидких сред от радионуклидов (уран) и тяжелых металлов (хром, медь и др.).

Корнилович Б.Ю., Андриевская Е.Р., Племянников Н.Н., Спасенова Л.Н. Физическая химия кремнезема и нанодисперсных силикатов. - Киев, 2013. - Освіта України, 178 с.

CREATION, STRUCTURE AND PROPERTIES OF SPHERICAL SORBENTS BASED ON FUNCTIONALIZED POLYSILOXANE MATRICES

Melnyk I.V.^{1,2}, Zub Yu.L.², Vaclavikova M.¹

¹*Institute of Geotechnics, SAS, 45 Watsonova Str., Kosice 04001, Slovak Republic,
in.melnyk@gmail.com*

²*Chuiko Institute of Surface Chemistry, NAS of Ukraine,
17 General Naumov Str., Kyiv 03680, Ukraine*

Sol-gel synthesis for material preparation has got significant interest from the research communities worldwide. Hybrid materials, such as polysiloxane inorganic polymers are usually obtained via one-step synthesis introducing different functional groups. It may result to the production of materials with characteristics such as resistance to highly acidic environments, not swelling in organic solvents, etc.

In the present work, the spherical sorbents such as mesoporous silica microspheres, nonporous silica nanoparticles, magnetically controlled nanomaterials were prepared employing following sol-gel techniques: spray-drying, Stöber method and coating of magnetite cores with polyorganosiloxane layers, respectively. The surface of these matrices was covered by specific complexing groups, such as phosphonic, 3-mercaptopropyl, thiourea as well as 3-aminopropyl. The adsorption characteristics of synthesized mesoporous microspheres and nanoparticles were examined towards the ions such as neodymium (III), dysprosium (III), mercury (II), silver (I), copper (II) and palladium (II). The obtained results may be used in chemistry of materials, nanotechnology, environmental chemistry, biotechnology, life sciences.

Acknowledgement. The research is financed from the SASPRO Program No. 1298/03/01. The work leading to these results has received funding from the People Program (Marie Curie Actions) of the European Union's Seventh Framework Program under REA grant agreement No. 609427 co-funded by the Slovak Academy of Sciences.

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФРОНТАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

А.О. Тоноян, С.П. Давтян

*Национальный Политехнический Университет Армении,
ул. Теряна 105, atonoyan@mail.ru*

В настоящее время наиболее реализуемым в технологии методом для получения широкого спектра новых веществ с использованием наноразмерных неорганических и органических добавок является синтез композитов с варьированием количества и качества разных наночастиц. Особое место здесь занимают полимерные наноккомпозиты в силу больших возможностей варьирования не только полимерных основ с широким спектром разных сочетаний мономеров, сомономеров, но и добавок наночастиц разной природы благодаря чему открывается продуктивная область для получения полимерных наноккомпозитов с заранее заданными уникальными свойствами. В полимерной нанотехнологии особое место занимает решение проблем деагломерации, равномерного распределения наполнителя в мономерной среде, а также фиксация их исходного распределения в конечном наноккомпозите. Для нивелирования агломерации наночастиц в полимерных нанотехнологиях используются разные методы «пассивации», начиная с окутывания наночастиц защитными полимерными пленками, также как полимеризации в плазменном растворе, или под действием акустических волн, которые создают вибрационное поле и не позволяют наночастицам слипаться.

Использование фронтальной полимеризации позволило избежать многих проблем, связанных с наноактивностью частиц и получить полимерные наноккомпозиты с высокими качествами полученных продуктов.

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НАНОРАЗМЕРНЫМИ ОБЪЕКТАМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Кривошапкин П.В.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, chemicalpasha@mail.ru

В настоящее время возможно формирование сложных наноструктур, которые способны изменять или существенно улучшать свойства материалов. Это позволяет создавать принципиально новые устройства, конструкции и приборы с высокими эксплуатационными параметрами применительно к требованиям авиакосмической, электротехнической, электронной, химической промышленности, вычислительной, сенсорной и медицинской техники.

В работе обобщены результаты модификации поверхности функциональных материалов с различным практическим применением. В качестве наноразмерных объектов использованы наночастицы и нановолокна оксидов алюминия, титана, железа, кремния или никеля.

Первый блок материалов с измененной поверхностью представлен макропористой керамикой. Нанесение наноразмерных элементов позволяет получать мембранно-разделительные и мембранно-каталитические системы для очистки газовых и жидких сред.

Второй блок направлен на модификацию объектов природного происхождения – волокнистой и нанокристаллической целлюлозы. Наноккомпозиты из биоразлагаемых и экологически безопасных материалов могут быть использованы в качестве основы для получения катализаторов, магнитных частиц, систем доставки лекарств, материалов медицинского назначения.

Третий блок касается модификации поверхности углеродных макро- и наносистем волокнистой формы. Сочетание свойств углеродных объектов и наночастиц оксидов приводит к получению материалов с новыми уникальными структурой и функциональными характеристиками.

Работа выполнена при поддержке Программы УрО РАН (№15-9-3-60).

Устные доклады



SciFinder – THE CHOICE FOR CHEMISTRY RESEARCH

Khristova Tetiana

Chemical Abstracts Service

tkhristova@acsi.info



Chemical Abstracts Service, CAS (www.cas.org), a division of the American Chemical Society, is the world's authority for chemical information. CAS is the only organization in the world whose objective is to find, collect and organize all publicly disclosed chemical substance information. A team of scientists worldwide curates and controls the quality of the databases, which are recognized as the most comprehensive and authoritative by organizations around the world.

SciFinder® is a research discovery application tool developed and maintained by CAS and provides unlimited access to the world's most comprehensive and authoritative source of references, substances and reactions in chemistry and related sciences. SciFinder is an easy end-user search tool to explore references, structures and reactions covering all chemistry. You can explore references from 10,000+ scientific journals from 185 countries and patents from 63 authorities, chemical substances i.e. by name, structure and molecular formulae. Researchers using SciFinder have access to the most timely and comprehensive chemical databases, including CAS REGISTRYSM, the "gold standard" for substance information.

SciFinder gives you access to the following databases:

CAplus – 42+ million patent and journal references since 1907

REGISTRY – 109+ million substances and 65+ million bio sequences

CASREACT – 86.6+ million reactions since 1840

CHEMLIST – 345,000 inventoried or regulated chemicals

CHEMCATS – Millions of commercially available products

MARPAT – 1,1+ million Markush structures from 410,000 patents

MEDLINE – 24+ million biomedical references

СИНТЕЗ ПОЛЫХ ГИБРИДНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ МАТРИЦЫ КРЕМНЕЗЁМА, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЛЮМИНОФОРАМИ КЛАССА BODIPY

Гончаренко А.А.^а, Румянцев Е.В.^а, Тимин А.С.^{а, б}

^а*Ивановский государственный химико-технологический университет, кафедра неорганической химии. E-mail alexs.goncharenko@yandex.ru*

^б*RASA центр в Томске, Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск*

Наряду с классическими работами по получению гибридных материалов на основе кремнезёма, активно развиваются направления связанные с синтезом частиц определенной морфологии. В этом контексте интерес представляют полые сферические частицы, отличающиеся высокими адсорбционными свойствами, большой площадью удельной поверхности и возможностью «загрузки» внутрь частиц органических молекул, придающих новыми функциональными возможностями.

В настоящей работе были получены новые полые частицы кремнезема с использованием темплатного синтеза на основе мицелл «oil/water» - циклогексан/вода, стабилизированных ПАВ - диметилдодециламин N-оксидом (ДДАО). Синтез полых частиц осуществляли с использованием золь-гель по методу «Stöber». В качестве прекурсоров для золь-гель синтеза использовались тетраэтоксисилан (ТЕОС) и аминопропилтриметоксисилан (АПМОС).

Последний был использован для функционализации поверхности аминогруппами. Для инкапсуляции использовались борфторидные комплексы дипирролил метена (BODIPY), с целью придания флуоресцентных свойств материалу.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (гранты № 16-33-00966 мол_а, № 15-33-20002 мол_а_вед).

МЕЗОПОРИСТЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДОВ МАГНИЯ, АЛЮМИНИЯ И КРЕМНИЯ

Кривошапкина Е.Ф.¹, Ведягин А.А.², Кривошапкин П.В.¹

¹Институт химии Коми НЦ УрО РАН, chemicalfox@mail.ru

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Возрастающий интерес к использованию неорганических мембран для различных промышленных применений обусловлен рядом их преимуществ по сравнению с органическими аналогами в процессах разделения и очистки. В частности, устойчивость к уплотнению под высоким давлением, химическая и термическая стабильность, нечувствительность к воздействию бактерий, длительный срок службы и простота регенерации. Керамические мембраны чаще всего имеют асимметричное строение. Макропористая основа обеспечивает химическую и механическую стабильность, а также высокую скорость внешней массопередачи за счет взаимосвязи между макропорами, в то время как микро/мезопористые покрытия обеспечивают функциональные возможности для конкретного применения. Среди методов производства мембран целесообразно выделить золь-гель технологии, которые позволяют получать покрытия с контролируемой пористостью, толщиной и морфологией частиц. В данной работе представлены экспериментальные результаты по получению золь-гель методом и изучению характеристик покрытий на основе тройной системы оксидов алюминия, магния и кремния, взятых в стехиометрическом соотношении для синтеза кордиерита. Полученные системы изучены методами дифференциального термического анализа, рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, низкотемпературной сорбции азота. В качестве подложки использовали макропористую кордиеритовую керамику, полученную из природного сырья месторождений Республики Коми (боксит, тальк, кварцевый песок), со средним размером пор, по данным ртутной порометрии, 10 мкм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Стипендии Президента РФ СП-2456.2016.1.

МАГНИТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ КРЕМНЕЗЕМА, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ГУАНИДИНСОДЕРЖАЩИМИ ПОЛИМЕРАМИ КАК НОСИТЕЛИ ЛЕКАРСТВ

Тимин А.С.^{а,б}, Гончаренко А.А.^б, Хаширова С.Ю.^с, Румянцев Е.В.^б, Кочергин Б.А.^б

^а*RASA центр в Томске, Томский политехнический университет,
пр. Ленина, 30, Томск, E-mail a_timin@mail.ru*

^б*Ивановский государственный химико-технологический университет, кафедра
неорганической химии, пр. Шереметьевский, 7, Иваново*

^с*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова, 173, Нальчик*

На сегодняшний день гибридные материалы на основе неорганических наночастиц, модифицированных биофункциональными полимерами привлекают все больший интерес в различных областях медицины. В виду высокой биологической активности и комплексообразующей способности гуанидинсодержащие полимеры являются наиболее перспективными биополимерами для модификации неорганических матриц на основе кремнезема.

В настоящей работе были получены гибридные материалы на основе кремнезема с включением наночастиц магнетита, покрытые оболочкой гуанидинсодержащих полимеров.

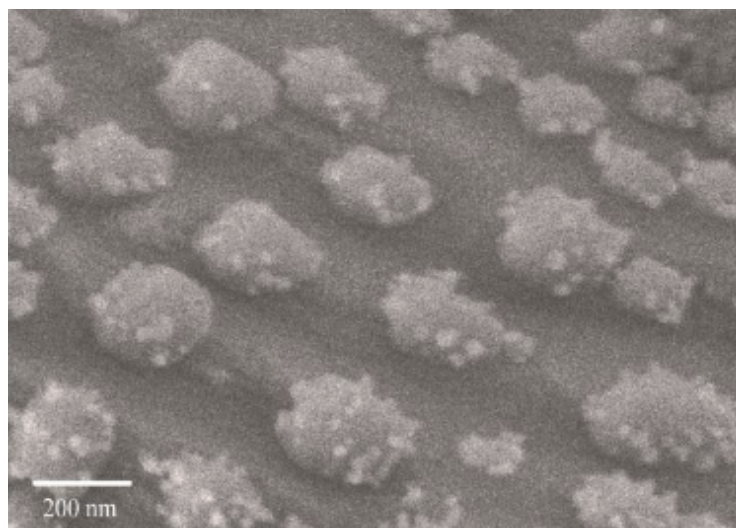


Рис. 1. СЭМ микрофотография наночастиц кремнезема, покрытых оболочкой полимера и наночастицами магнетита

Работа выполнена при поддержке РФФН (гранты № 16-33-00966 мол_а).

ПРОЗРАЧНЫЕ СТЕКЛА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Губанова Н.Н.^{а,б}, Копица Г.П.^{а,б}, Баранчиков А.Е.^в, Иванов В.К.^в

^аИнститут химии силикатов им. И.В. Гребениčkова РАН, Санкт-Петербург, Россия

^бПетербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЦ КИ,
Гатчина, Россия,

^вИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

kopitsa@lns.pnpi.spb.ru

Впервые золь-гель методом синтезированы прозрачные пористые стекла на основе ZrO_2 , не содержащие стеклующего компонента – SiO_2 . Методами малоуглового и ультрамалоуглового рассеяния нейтронов, а также малоуглового рассеяния рентгеновского излучения, низкотемпературной адсорбции азота, рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии, термического анализа, а также оптическими методами были исследованы структура и физико-химические свойства стекол, синтезированных из растворов пропилата циркония с использованием в качестве гидролизующих компонентов азотной¹ и уксусной² кислот.

Все полученные материалы являются рентгеноаморфными и характеризуются высокой удельной поверхностью (до $250 \text{ м}^2/\text{г}$). Стекла, полученные с использованием HNO_3 , представляют собой системы с трехуровневой иерархической организацией структуры. 1-й структурный уровень составляют первичные частицы ZrO_2 с размерами $d_1 \approx 1 \text{ нм}$, из которых формируются фрактальные кластеры с размерами $d_2 \approx 24 \div 52 \text{ нм}$ (2 уровень). 3-й уровень представляет собой крупномасштабные ($d_3 \approx 2 \text{ мкм}$) агрегаты, обладающие «диффузной» поверхностью. Использование в качестве гидролизующего компонента CH_3COOH , приводит к формированию стекол с двухуровневой иерархической организацией структуры. 1-й структурный уровень составляют первичные частицы ZrO_2 с размерами $d_1 \approx 1 \text{ нм}$, структурированные по типу ближнего порядка, из которых состоят крупномасштабные агрегаты с «диффузной» поверхностью (2-й уровень).

Как температура синтеза, так и концентрация H_2O в исходном растворе оказывают существенное влияние на структурные характеристики стекол.

1. Губанова Н.Н., Копица Г.П., Ездакова К.В. и др.

Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2014, **10**, 1.

2. Ryukhtin V., Kopitsa G., Ezdakova K. *et al. Acta Phys. Polonica A*, 2015, **128**, 582.

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ФОРМОВАННЫХ КСЕРОГЕЛЕЙ СОСТАВА $MgAl_2O_4$ КАК ЗАГОТОВОК ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОПТИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ МЕТОДОМ СПЕКАНИЯ

Кошечкина Е.Д., Волкова А.В., Голикова Е.В., Ермакова Л.Э.

*Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия; st017505@student.spbu.ru*

Сочетание уникальных оптических и механических свойств делает прозрачную поликристаллическую керамику на основе алюмомагниевого шпинели $MgAl_2O_4$ (АМШ) одним из самых выдающихся материалов оптики.

Представляется перспективным использование золь-гель технологии для получения АМШ-керамики, ведь она позволяет проводить синтез при относительно низких температурах и атмосферном давлении, а также открывает возможности получения материалов различной формы и размеров. Привлечение же коллоидно-химического подхода, основанного на предсказании устойчивости золь и взаимодействия частиц по данным об их электроповерхностных свойствах, позволяет избежать агломерации и флокуляции частиц исходных суспензий и получать плотные высокооднородные компактированные заготовки для получения оптической керамики методом спекания в вакууме или атмосфере водорода.

В связи с этим в работе были исследованы электроповерхностные свойства частиц порошка $MgAl_2O_4$, устойчивость и коагуляция водных дисперсий АМШ в широком диапазоне pH с использованием различных органических и неорганических электролитов, применяемых при синтезе. С помощью золь-гель технологии был получен ряд цельных формованных ксерогелей, а также исследовано влияние различных факторов, таких как pH и состав гелирующей композиции, условия термической обработки компактов на физические и структурные свойства получаемых материалов.

Исследования проведены с использованием оборудования Ресурсных Центров СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Инновационные технологии композитных наноматериалов», Междисциплинарного Ресурсного Центра по направлению «Нанотехнологии».

Работа выполнена при поддержке гранта СПбГУ 0.37.179.2014.

СОЛЬВОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Горбунова М.А.¹, Здравков А.В.², Химич Н.Н.³

¹*Санкт-Петербургский государственный университет
промышленных технологий и дизайна*

²*Институт химии силикатов РАН, Санкт-Петербург*

³*Военно-медицинская академия имени С.М.Кирова*

*Россия, 194044, Санкт-Петербург, ул. Академика Лебедева, д.6, литера Ж
e-mail: n.n.khimich@gmail.com*

Разработан новый сольвотермальный вариант проведения золь-гель процесса из алкоксидов металлов в растворах безводных органических кислот в автоклаве при температурах 250-350 °С. С использованием указанного метода синтезирован ряд наноразмерных порошков оксидов титана и ванадия. Установлено, что варьирование длины радикала органической кислоты и температуры синтеза позволяет контролировать размер и форму частиц, а также фазовую устойчивость полученных кристаллов.

Методами ИК-спектроскопии, электронной микрофотографии, комплексного термического анализа, а также рентгенофазового анализа и порометрии исследованы их морфология и структура. Установлено, что в зависимости от строения исходного соединения, температуры и продолжительности синтеза, могут быть получены как аморфные, так и кристаллические порошки оксидов с различной, контролируемой, формой частиц. При этом наиболее термодинамически устойчивыми во всех случаях являются структуры анатаза и V_2O_3 (кареланит).

Исследованы фотокаталитические свойства синтезированных порошков.

На примере фотохимического разложения красителей метиленового голубого и метилового оранжевого показано, что фотокаталитическая активность синтезированных нами анатаза и V_2O_3 в модификации кареланит не уступают активности продажного наноразмерного порошка диоксида титана или даже превосходят его.

ПОЛУЧЕНИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ И СВОЙСТВА ТОНКИХ ТУГОПЛАВКИХ ПОКРЫТИЙ НА КОНСТРУКЦИОННЫХ ВОЛОКНАХ СУБМИКРОННОГО РАЗМЕРА

Н.И. Бакланова, А.В. Уткин, В.Э. Прокип, В.А. Рыбин

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

e-mail: baklanova@solid.nsc.ru

Потребность высокотехнологичного сектора промышленности в конструкционных материалах с высоким уровнем термомеханических свойств предопределила создание композитов, армированных углеродными, карбидокремниевыми и оксидными волокнами субмикронного размера. Условием оптимальной работы высокотемпературного композита является ослабление межкомпонентной связи волокно-матрица, что достигается путем предварительного нанесения на волокна наноразмерного покрытия. Среди функций, которые должно выполнять это покрытие, защита волокна от высокотемпературного окисления является первоочередной, поэтому тугоплавкие оксиды являются наиболее подходящими кандидатами для выполнения этой задачи. Формирование тонких тугоплавких оксидных покрытий на волокнах субмикронного диаметра не является тривиальной задачей, так как нанесение покрытия происходит одновременно на пучок волокон, состоящий из нескольких сотен филаментов.

Цель работы - исследование закономерностей образования и свойств тугоплавких оксидных покрытий, полученных золь-гель методом, на субмикронных волокнах.

Рассмотрены результаты синтеза и исследования широкого круга оксидных покрытий на различных типах волокон (углеродных, SiC, базальтовых). Обсуждаются морфология, фазовый и элементный состав, топографические качественные и количественные характеристики нанорельефа, химический состав и структура тонких оксидных покрытий. Показано, что свойства покрытий определяются не только физико-химическими свойствами исходного золя, но и микроструктурными особенностями волокон.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРОУПРАВЛЯЮЩЕГО АГЕНТА ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ НА 3D-АРХИТЕКТУРУ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОГО МАТРИКСА С ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ КЛЕТКАМИ ДРОЖЖЕЙ

Афони́на Е.Л., Камани́на О.А., Лавро́ва Д.Г., Бурми́строва Т.В., По́наморева О.Н.

ФГБОУ ВО Тульский государственный университет o.a.kamanina@gmail.com

Последние десятилетие особое внимание направлено на получение «живых» материалов путем иммобилизации клеток в кремнийорганические материалы в условиях золь-гель синтеза. Эффективный способ, обеспечивающий направленное регулирование текстурных характеристик кремнеземных материалов, является золь-гель метод с использованием структуроуправляющих агентов (СА), например, полиэтиленгликоля (ПЭГ). Исследования в этом направлении проводились без участия микроорганизмов. Таким образом, исследование влияния ПЭГ на формирование пористой структуры биогибридов в процессе золь-гель синтеза является актуальным. На примере метилотрофных дрожжей *Ogataea polymorpha* ВКМ Y-2559 и кремнийорганических прекурсоров тетраэтоксисилана и метилтриэтоксисилана показано, что 3D-архитектура биогибридных материалов зависит от молекулярной массы ПЭГ: в присутствии ПЭГ с молекулярной массой 1000 и 2000 Да наблюдается образование монолитной структуры матрицы. При использовании в качестве СА ПЭГ 3000 Да вокруг каждой клетки формируется капсула, при этом инкапсулированные клетки образуют единую структуру. Дальнейшее увеличение молекулярной массы ПЭГ до 4000 и 6000 Да приводит к образованию плотной структуры матрикса вокруг дрожжевой клетки *Og. polymorpha*. Сравнительный анализ каталитической активности инкапсулированных дрожжей позволил заключить, что биогибриды, полученные с ПЭГ 3000 Да характеризуется более стабильной и эффективной работой в качестве биокатализатора в биосенсорах для определения метанола.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-38-00700 мол _а.

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СЛОЁВ ЭЛЕКТРОДОВ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С УМЕНЬШЕННЫМ КОЛИЧЕСТВОМ Pt и Pt/Pd

Н.Н.Губанова^{1,2}, О.А.Шилова¹, В.А.Матвеев², А.Г.Иванова¹,
Загребельный О.А.¹, Кручинина И.Ю.¹

¹ *Институт химии силикатов им. И.В. Гребениčkова РАН*

² *Петербургский институт ядерной физики НИЦ «Курчатовский институт»
gubnn@lns.pnpi.spb.ru*

В настоящее время топливные элементы (ТЭ) рассматриваются как реальная альтернатива источникам энергии, работающим на природных ископаемых видах топлива. Непреходящий интерес исследователей направлен на разработку каталитических слоёв электродов для низкотемпературных водородно-воздушных топливных элементов (ТПТЭ). Электроды должны быть конкурентоспособными, а электрофизические и электрохимические свойства соответствовать или превосходить стандартный катализатор E-tek (платиновая чернь/С). В связи с этим целью данной работы являлась разработка альтернативного каталитического материала электрода ТПТЭ, представляющего собой ионпроводящую кремнеземную матрицу, с пониженным содержанием наночастиц Pt и Pt/Pd. В качестве пленкообразователя, формирующего кремнеземную сетку, использовали ТЭОС, легирующими компонентами были соли Pt и Pd. Для получения каталитического слоя в процессе золь-гель синтеза в качестве носителя каталитических наночастиц вводился углерод (нанотрубки, сажа), а для увеличения скорости реакции и удельной площади поверхности – $\text{HNO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$ различной концентрации, которые вымывались, после созревания геля. Созревший гель наносился на углеродную бумагу и стекло. С помощью методов рентгеновской рефлектометрии, обратного резерфордского рассеяния, рентгенофазового анализа, атомно-силовой микроскопии, оптической, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии была изучена структура полученных пленок. Адсорбционную емкость и проводимость полученных каталитических слоев оценивали, используя метод вольтамперометрии и импедансметрии.

Получены каталитические слои электродов ТПТЭ с уменьшенным содержанием Pt и Pd примерно на порядок. При этом значения адсорбционной емкости соответствует значениям стандартного каталитического материала E-tek. Показатели ионной проводимости нового каталитического материала ниже показателей стандартного образца, что требует дальнейших исследований.

1. Shilova O.A., Gubanova N.N., Matveev V.A., et al. Glass Phys. Chem. 2016. – DOI 10.1134/S1087659616010168

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ И ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДАМИ

Михайлов В.И.¹, Масленникова Т.П.², Кривошапкин П.В.¹

¹Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

²Институт химии силикатов РАН, Санкт-Петербург
system14@rambler.ru

В настоящее время в связи с широким развитием промышленности и технологий разработка наноструктурированных композиционных материалов с новыми или улучшенными свойствами является актуальной задачей. В данной работе с использованием гидротермального и золь-гель подходов получены композиционные порошкообразные материалы на основе оксидов алюминия и железа (III). Проведено исследование фазового состава, термических свойств, морфологии, текстурных характеристик, а также сорбционной активности материалов в отношении анионных форм, содержащих Cr(VI). Установлена зависимость морфологии и дисперсности формирующихся в процессе гидротермального синтеза оксидных частиц от типа прекурсора (раствор / золь), соотношения $[Al^{3+}] : [Fe^{3+}]$ в исходном растворе и природы аниона. Показано, что использование золь-гелей в процессе гидротермального синтеза позволяет получать высокодисперсные продукты с более равномерным распределением частиц по размерам. При классическом гидротермальном синтезе (с использованием растворов) порошки композиционного состава проявляют большую сорбционную емкость по сравнению с чистыми оксидами алюминия и железа. Сорбционная емкость продукта, полученного комбинацией золь-гель и гидротермального подходов (11.4 мг(Cr)/г), значительно превышает значения сорбционной емкости продуктов, полученных с использованием только гидротермального или золь-гель синтеза (< 4 мг(Cr)/г).

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-00066 мол_а).
Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП «Химия» Института химии
Коми НЦ УрО РАН.*

БИОМИМЕТИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И КЛЕТОК МИКРООРГАНИЗМОВ: САМООРГАНИЗОВАННОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ГИБРИДНОГО БИОМАТРИКСА В УСЛОВИЯХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗА

Понаморева О.Н., Алферов В.А.

ФГБОУ ВО Тульский государственный университет, Тула, Россия (olgaponamoreva@mail.ru)

Новым направлением в создании биомиметических материалов является разработка методов получения, так называемых, «искусственных спор» - клеток, покрытых искусственной защитной оболочкой, которые являются стабильными «живыми» материалами и могут использоваться как перспективные биокатализаторы, на их основе можно создавать биореакторы, биосенсоры, биопрепараты для деградации токсичных соединений, имплантаты и др. Идея минерализации клеток подсказана самой природой: в процессе эволюции появились одноклеточные живые организмы, способные формировать капсулы из кремнезема на своей поверхности, образуя экзо-скелет для обеспечения механической защиты и защиты от неблагоприятных факторов окружающей среды (диатомовые водоросли, радиолярии). Среди различных стратегий формирования таких гибридов выделяется подход, основанный на иммобилизации микроорганизмов в матрицы из кремнезема в условиях золь-гель синтеза.

Нами впервые установлено, что в условиях основного катализа микроорганизмы участвуют в самоорганизованном формировании гибридных материалов из живых клеток и кремнийорганических соединений, причем 3D-архитектура образующихся «живых» материалов зависит от типа микроорганизма. Вокруг клеток дрожжей формируются капсулы, которые обеспечивают защиту микроорганизмов в стрессовых условиях (ионы тяжелых металлов, УФ-излучение), что важно для стабильного функционирования биокатализатора. Бактерии, напротив, обеспечивают формирование микропористых структур, состоящих из кремнийорганических сфер, на поверхности которых иммобилизованы клетки бактерий.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ (№ 16-43-710183 p_a) и государственного задания Минобрнауки РФ (задание № 214/227)

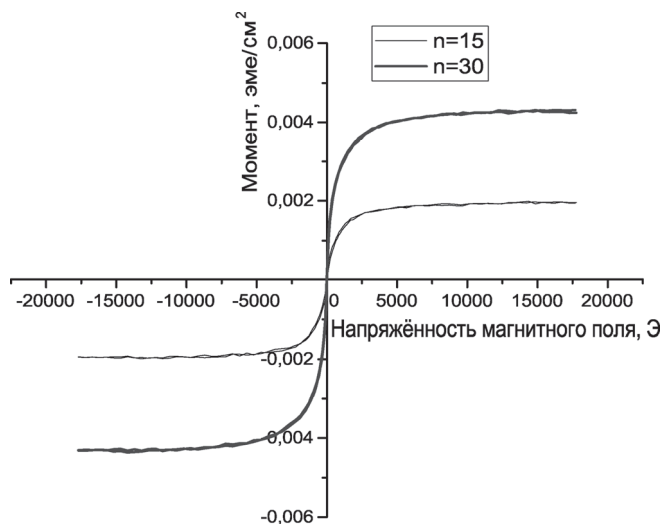
ЗОЛИ МАГНЕТИТА КАК РЕАГЕНТЫ ДЛЯ СИНТЕЗА МЕТОДОМ ИОННО-КОЛЛОИДНОГО НАСЛАИВАНИЯ

Кукло Л.И., Толстой В.П.

Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Россия
E-mail: v.tolstoy@spbu.ru

Послойный синтез наноматериалов по методике ионного (ИН) и ионно-коллоидного (ИКН) наслаивания с использованием растворов реагентов, как известно [1-3] в последнее время привлекает всё большее внимание. Так, согласно базе данных Scopus в 2015 году на эту тему было опубликовано уже более 1000 статей. В частности, синтезированные данным методом слои изучаются в качестве новых электродных материалов для сенсоров, суперконденсаторов, электрокатализаторов, электрохромных покрытий и т.д. Особое внимание при этом уделяется синтезу с использованием в качестве реагентов золь прекурсоров, поскольку в этом случае по сравнению с синтезом методом ИН возрастает скорость роста слоя, так как в результате каждого цикла ИКН на поверхности образуется слой с толщиной, задаваемой размером коллоидных частиц.

Целью настоящей работы являлось определение условий синтеза методом ИКН нанослоев, содержащих наночастицы магнетита Fe_3O_4 , которые проявляют свойства суперпарамагнетика. В ходе выполнения работы изучено влияние широкого круга условий синтеза данных слоев на поверхности кремнезема, включая концентрации растворов реагентов, их pH, время обработки и др. Синтезированные слои были охарактеризованы методами СЭМ, РД, РСМА, ИК-Фурье спектроскопии и магнетометрии. На основе



полученных результатов построены модели химических процессов, протекающих на поверхности подложки в процессе синтеза и показано, что в его результате на поверхности подложек образуются слои с толщиной, задаваемой числом циклов ИКН. Важно, что слои проявляют свойства суперпарамагнетика (рис. 1).

Рис. 1. Кривые намагниченности слоев Fe_3O_4 , синтезированных в результате 15 и 30 циклов ИКН.

Литература

1. В.П. Толстой, Успехи химии, 1993, **62**, 260.
2. В.П. Толстой, Успехи химии, 2006, **75**, 183.
3. С.С. Ермаков, К.Г. Николаев, В.П. Толстой, Успехи химии, 2016, **85**, в печати.

ГИДРОТЕРМАЛЬНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СФЕРОЛИТОВ И ИГОЛЬЧАТЫХ ЧАСТИЦ ГИДРОКСОФОРМ СОЛЕЙ АЛЮМИНИЯ

Лебедева И.И., Вальцифер В.А.

Институт технической химии УрО РАН, irene.i.lebedeva@gmail.com

Регулирование пористой структуры неорганических сорбентов методом гидротермального модифицирования основано на процессах переконденсации растворенных гидроксоформ под действием водяных паров. При гидротермальной выдержке в пределах частиц продолжают процессы гидролиза, дегидратации и кристаллизации, что в конечном итоге приводит к формированию регулярной кристаллической структуры материала. Интенсивность этих, вторичных, процессов определяется температурой гидротермальной выдержки.

Установлено, что при гидротермальном модифицировании сферолитов гидроксосульфата или игольчатых частиц гидроксокарбоната алюминия аммония при $T=130^{\circ}\text{C}$ происходит фазовый переход гидроксоформ солей алюминия в бемит, что обуславливает формирование на поверхности первичных агрегатов частиц пластинчатой структуры и сопровождается ростом удельной поверхности и объема пор полученного из бемита оксида алюминия.

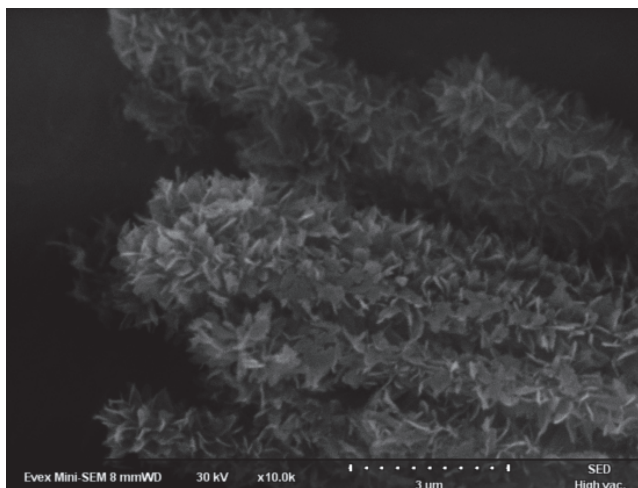


Рисунок – Микрофотография $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 14-03-96009 р_урал_а.

РАСШИРЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЙ Al_2O_3 И СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Мартынова И.А.^{1,2}, Цымбаренко Д.М.¹, Гашигуллин Р.А.¹,
Зайцева И.Г.¹, Молодык А.А.², Кузьмина Н.П.¹

¹МГУ имени М.В. Ломоносова, ² ЗАО «СуперОкс»

irinamartnova87@gmail.com

Среди большого разнообразия тонкопленочных функциональных оксидных материалов особое место занимают пленки и покрытия Al_2O_3 и сложные оксиды на его основе. В настоящее время развиваются новые подходы к получению высококачественных тонкопленочных материалов на основе оксида алюминия из растворов металл-органических прекурсоров (МОП).

Оригинальность нашей работы состоит в сочетании методов золь-гель и разнолигандного комплексообразования для синтеза новых МОП, когда можно модифицировать характеристики раствора МОП и, как следствие, оксидного покрытия. В качестве исходных соединений алюминия были опробованы алкоголяты, карбоксилаты и бета-дикетонаты, для модифицирования которых использовали аминолиганды: моноэтаноламин (МЕА) и диэтилентриамин (ДЕТА), известные как гидролизующие агенты и хелатирующие/мостиковые лиганды. Растворы и гели МОП охарактеризованы данными ПМР, ИК спектроскопии, термического анализа, МАЛДИ-МС. Показано, что новые МОП представляют собой разнолигандные гидроксокомплексы (РЛК). Доминирование гидролизующей или комплексообразующей функции аминолигандов в РЛК зависит от природы исходного соединения алюминия. Новые МОП были протестированы в сериях экспериментов по осаждению сглаживающих слоев Al_2O_3 , MgAl_2O_4 , LaAlO_3 на длинномерные ленты из Ni-содержащего сплава. Продemonстрирована их высокая сглаживающая способность: средняя и среднеквадратичная шероховатость поверхности подложки была снижена с 4.6 ± 0.8 до 0.5 ± 0.1 нм на площади 5×5 мкм².

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (No 14-03-00950).

РАЗВИТИЕ ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ НАНЕСЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЁНОК ФТОРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ, ЩЁЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ И ЩЕЛОЧНЫХ

Цымбаренко Д.М., Мартынова И.А., Гребенюк Д.И.,
Рыжков Н.В., Макаревич А.М., Кузьмина Н.П.

МГУ имени М.В. Ломоносова, tsymbarenko@gmail.com

Тонкие пленки фторидов редкоземельных (РЗЭ), щелочноземельных (ЩЗЭ) и щелочных (ЩЭ) элементов представляют интерес в качестве оптических материалов, ионных проводников и компонентов многослойных гетероструктур сверхпроводящих кабелей второго поколения. Метод химического осаждения из растворов координационных соединений (МОСДС) является одним из наиболее перспективных для нанесения таких пленок, но требует разработки растворов-прекурсоров.

Нами выбраны разнолигандные комплексы (РЛК) трифторацетатов (tfa^-) и гексафторацетилацетонатов (hfa^-) РЗЭ, ЩЗЭ и ЩЭ с дополнительными нейтральными лигандами — диглимом, триглимом, моноэтаноламином и диэтилентриамином. Проведены синтезы в инертной атмосфере и на воздухе, определены кристаллические структуры более 20 новых соединений. Полученные РЛК хорошо растворимы в изопропанолу и имеют моно-/полиядерное островное или супрамолекулярного строения, например, $[\text{Na}_6(\text{hfa})_6(\text{triglyme})_2]$, $[\text{K}(\text{triglyme})_2]_2[\text{K}_6(\text{hfa})_8]$, $[\text{Ba}(\text{hfa})_2(\text{diglyme})_2]$, $[\text{Y}(\text{hfa})_3(\text{DETA})_2]$. В случае РЛК РЗЭ с N-донорными лигандами в присутствии воды происходит их частичных гидролиз с образованием гидроксокомплексов, например $[\text{La}_9(\text{OH})_{12}(\text{tfa})_{15}(\text{DETA})_6(\text{H}_2\text{O})]$.

Синтезированные РЛК и гели, полученные из их спиртовых растворов, на воздухе разлагаются при температурах 250-350°C с образованием соответствующих фторидов.

Разработанные растворы-прекурсоры успешно использованы для нанесения тонких пленок LaF_3 , YF_3 и CaF_2 на монокристаллические подложки (100)Si, (111)Si, c- Al_2O_3 методом МОСДС.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Nos 16-03-00923, 16-33-00920).

СТРУЙНАЯ ПЕЧАТЬ ОПТИЧЕСКИХ ГЕТЕРОСТРУКТУР ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ЧЕРНИЛАМИ

Виноградов А.В., Яковлев А.В.

Университет ИТМО, Санкт-Петербург

Струйная печать обладает рядом важных преимуществ, необходимых для создания точных структур и слоев – нанесение заданного микроколичества материала на строго отведенный участок подложки, с контролируемой конденсацией и коалесценцией капель. К тому же на сегодняшний день большой проблемой остается создание специализированных чернил с долговременной и стабильной печатью. Такие материалы лежат в основе функциональных наноустройств как волноводы, Брегговские отражатели, голографические материалы и многое другое. Хорошо зарекомендовавшие себя в области оптических покрытий золь-гель материалы обладают высоким потенциалом для создания чернил для струйного принтера. В зависимости от способа синтеза и состава матрицы они обладают широким распределением оптических свойств по показателю преломления в диапазоне от 1.3 до 2. В нашей работе мы применили низкотемпературный золь-гель синтез для получения чернил на основе диоксида титана и бёмита соответственно. Особенностью данных чернил является отсутствие стабилизирующих агентов, которые оставались бы в сухом остатке после высыхания растворителя. Реологические параметры в нашей работе регулировались за счет точного контроля соотношения этанола к исходному синтезируемому золю. При добавлении спирта происходило понижение дзета-потенциала и повышение вязкости золя без его седиментирования, одновременно с этим происходило снижение поверхностного натяжения и увеличение вязкости. На основе представленных чернил нами были получены различные оптические элементы, такие как высокорелрактивные покрытия для голографических микроэмбосированных пленок, цветная рефрактивная печать на основе диоксида титана, а также оптические гетероструктуры с применением фундаментальных оптических принципов.

Работа поддержана грантом РФФ№ 16-19-10346

ПОЛУЧЕНИЕ ШИРОКОПОРИСТЫХ СИЛИКАГЕЛЕЙ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

С.С.Айрапетян, А.Г. Хачатрян

*Ереванский государственный университет
Армения, 0025, Ереван, ул. А. Манукяна, 1.
E-mail: haysers@ysu.am*

Исследованы возможности получения широкопористых кремнеземов с заранее заданными пористыми характеристиками с помощью контроля основных процессов скорости роста коллоидных частиц, полученные из растворимых силикатов щелочных металлов. Выявлен ряд факторов, определяющих быстрый рост частиц кремнезема. Исследованы такие факторы, как температура термообработки, количество формалина и зародышевых частиц на скорость роста коллоидных частиц и распределение частиц по размерам (РПР). Установлено, что формалин является умеренным фактором для равномерного уменьшения pH силиката щелочного металла во время термообработки. Для оценки качества полученных силиказолей на их основе были получены силикагели, которые были охарактеризованы методом БЭТ.

Широкопористые силикагели могут быть получены, главным образом, двумя методами:

- 1) гидротермальным модифицированием пористой структуры среднепористых силикагелей и
- 2) методами золь-гель технологии на основе силиказолей с крупными частицами.

Первый метод более прост и надежен. При правильном проведении процесса могут быть получены широкопористые силикагели с требуемыми характеристиками, и становится возможным оценить влияние условий ГО силикагелей на динамику изменения распределения пор по размерам – важнейшей характеристики качества силикагелей.

Несмотря на то, что коллоидный кремнезем, как объект исследования изучается уже давно, интерес к этой системе не ослабевает, наоборот вопрос становится более актуальным.

Для второго метода необходимо иметь силиказоли с крупными и однородными частицами. Основным фактором при проведении процессов роста однородных по размеру коллоидных частиц в системе $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ является pH-фактор, в силу того, что растворимость кремнезема в большей мере зависит от pH среды. Для получения более однородных коллоидных частиц силиказолей рост коллоидных частиц проводится деионизированным кислым золем, полученным по методу Берда, согласно которому жидкое стекло с отношением $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,25$ и 20 масс. % по SiO_2 , разведенное до 1-4 масс. % по SiO_2 , пропускают через катионит в H^+ -форме.

Однако такие схемы не обеспечивают получение силиказоли с большими размерами коллоидных частиц. Средний диаметр пор силикагелей, полученные на основе таких силиказолей не превышает 20 нм. Поэтому более подходящим является метод быстрого роста коллоидных частиц силиказоля и получение силикагеля на их основе. За очень короткий промежуток времени удастся получать крупные и однородные поры, диаметры которых доходят до микронных размеров. При этом получают смесь силиказоля и растворимых силикатов с формамидом. Формамид под воздействием тепла равномерно и контролируемо разлагается и вызывает гелирование смеси. Такой способ получения силиказоля обеспечивает:

1. быстрый рост коллоидных частиц кремнезема;
2. сравнительно узкое распределение частиц по размерам;
3. контролируемость процессов роста.

Узкий диапазон распределения частиц по размерам и быстрый рост частиц обеспечивается тем, что рост частиц происходит в щелочной среде ($\text{pH} > 10$), что предотвращает возможность появления новых центров роста.

Работа выполнена в рамках темы 15Т-1Д156 «Сорбенты, обладающие магнитными свойствами», финансируемой Государственным комитетом науки Республики Армения

**CYTOTOXIC EFFECTS OF $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ FERRITE
NANOPARTICLES SYNTHESIZED UNDER NON-HYDROLYTIC
CONDITIONS (BRADLEY'S REACTION) - *in vitro***

E. Zachanowicz¹, A. Zięcina², K. Rogacki³, M. Małecka², K. Marycz^{4,5}, M. Marędzia⁵,
B. Poźniak⁷, M. Nowakowska⁷, M. Tikhomirov⁷, J. Miller⁸, R.J. Wiglus², R. Pażik^{2*}

¹*Polymer Engineering and Technology Division, Wrocław University of Technology,
50-370 Wrocław, Poland*

²*Institute of Low Temperature and Structure Research, PAS, Okólna 2,
50-422 Wrocław, Poland*

³*International Laboratory of High Magnetic Fields and Low Temperatures,
53-421 Wrocław, Poland*

⁴*Wrocław Research Centre EIT+, Stabłowicka 147, 54-066 Wrocław, Poland*

⁵*University of Environmental and Life Sciences Wrocław, Faculty of Biology,
Kozuchowska 5b, 50-631, Wrocław, Poland*

⁶*Department of Animal Physiology and Biostructure Faculty of Veterinary Medicine, Wrocław
University of Environmental and Life Sciences, C.K. Norwida 31, 50-375 Wrocław, Poland*

⁷*Department of Biochemistry, Pharmacology and Toxicology, Wrocław University of
Environmental and Life Sciences, C.K. Norwida 31, 50-375 Wrocław, Poland*

⁸*Department of Immunology, Pathophysiology and Veterinary Preventive Medicine, Faculty of
Veterinary Medicine, Wrocław University of Environmental and Life Sciences, C.K. Norwida 31,
50-375 Wrocław, Poland*

Ferrite spinel nanoparticles ($\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$) were prepared using a microwave stimulated Bradley's technique under non-hydrolytic conditions. Structural, chemical and morphological characterization were performed using XRD, SEM-EDS and TEM techniques. Stability of the nanoparticles and their tendency to form agglomerates were tested using DLS technique exploiting the effect of different biological environments and protein stabilization. It was shown that the BSA adsorption depended on the concentration and nanoparticle chemical composition showing higher affinities to the higher cobalt/manganese ratio. Cytotoxicity assessment of non-surface blocked $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles was done for the phagocytic murine macrophage (J774.E), cancer fibroblast human osteosarcoma (HTB) as well as mesenchymal stem cells derived from human adipose tissue (ASCs). The results indicate that the cytotoxic response strongly depends on particle concentration as well as type of the cell lines.

Keywords: cobalt manganese ferrite, nanoparticles, Bradley's synthesis, human osteosarcoma, murine macrophages, mesenchymal stem cells.

BIOACTIVE MATERIALS: NANOAPATITES

P. Sobierajska¹; K. Zawisza¹; R. Guillaume^{2,3}; J.-M. Nedelec^{2,3}; R. Pazik^{1,4}; R. J. Wiglusz^{1,4*}

¹*Institute of Low Temperature and Structure Research, PAS, Okolna 2, 50-422 Wrocław, Poland*

²*Université Clermont Auvergne, SIGMA Clermont, ICCF, BP10448, 63000 Clermont-Ferrand, France*

³*CNRS, UMR 6296, ICCF, 63171 Aubière, France*

⁴*Centre for Advanced Materials and Smart Structures, Polish Academy of Sciences, Okolna 2, 50-950 Wrocław, Poland*

*Corresponding author: *R.Wiglusz@int.pan.wroc.pl*

ABSTRACT

Nanotechnology has now started revolutionizing in the search of new solution related to improvement or replacement organs and tissues. Nanocrystalline materials show unexpected and interesting chemical and physical properties different from those of the original in the micro-sized scale. Materials designed for regenerative medicine should be characterized with high sensitivity and peculiarity, a lack of functional interference, biochemical stability, non-toxicity, long time of storage, as far as possible detection of a substance in the presence of others.

The apatites are inorganic compounds with a general formula $M_{10}(XO_4)_6Y_2$, where M represents divalent cations (e.g. Ca^{2+} , Sr^{2+} , etc.), $XO_4 = PO_4^{3-}$, VO_4^{3-} , etc., and Y represents anions: F^- , OH^- , Cl^- , etc., respectively. Lanthanide and Li^+ ions co-doped apatite nanocrystals were fabricated using a microwave stimulated hydrothermal technique followed by heat treatment. The concentration of lanthanide and Li^+ ions was in the range of 0.5–5 mol% to investigate the site occupancy preference and charge compensation co-doping. The structural and morphological properties of the obtained samples were determined by using XRD (X-ray powder diffraction) and TEM (transmission electron microscopy) techniques as well as IR (infrared) and micro-Raman spectroscopy. The particle size was verified and calculated by the Rietveld method. The luminescence properties (the emission, excitation spectra and emission kinetics) of the lanthanide ion-doped apatite depending on the co-dopant were recorded. Significantly, fluorescence quenching by OH^- groups was eliminated by F^- ions and the luminescence intensity was enhanced by co-doping.

Realization of this study provide expert knowledge concerning the physicochemical properties and biocompatibility of biomaterials with for bioimaging and development of new medical approach – theranostic.

ACKNOWLEDGMENTS

Financial support of the National Science Centre in course of realization of the Project ‘Nanomaterials for fluorescence lifetimes bio-imaging (NFLBio)’ (no. UMO-2012/06/M/ST5/00048) is also gratefully acknowledge. Moreover, author would like to thank to Krzysztof Marycz (University of Environmental and Life Sciences Wrocław Poland) and Robert Pełka (Non-public Health Care Centre ORTOPEDIA, Opole, Poland) for cooperation.

НОВЫЙ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ ЗОЛЯ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Сарксян А.О., Сарксян О.А., Арутюнян Л.Р., Бадалян Г., *Кузнецова Т.Ф., Арутюнян Р.С.

*Ереванский государственный университет,
ул. А. Манукяна 1, 0025 Ереван, Армения, lusinehar@ysu.am
Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,
Минск, Республика Беларусь*

Развитие науки и промышленности определены передовыми технологиями, одно из которых является золь-гель технология [1]. Эти технологии используются при производстве неорганических сорбентов, катализаторов, синтетических цеолитов, стекла, стеклокерамики, волокон и др. [1,2]. Особое значения имеют золи гидроксида алюминия и совершенствование способа получения такого золя является актуальной задачей.

Для получения золя гидроксида алюминия, соли алюминия растворяются в спиртах (этанол, метанол, бутанол, пропанол и т.д.) и подвергаются ионному обмену на анионите в -ОН форме. Полученный алкозоль концентрируется путем выпаривания, одновременно в систему вводится дистиллированная вода, концентрация гидрозоль по Al_2O_3 можно довести до 25% в расчете на сухое вещество. Стабильность такого золя не менее 6 месяцев. Анализ электронно-микроскопических снимков гидрозоль Al_2O_3 выявил, что коллоидные частицы имеют квазисферические формы и размер частиц колеблется в пределах от 8 до 20 нм. Установлены оптимальные условия, при которых получается концентрированный и стабильный золь гидроксида алюминия [3].

Литература

1. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем. Бином. Лаборатория знания. 2012, 309 с.
2. Виноградов В.В., Агафонов А.В. Золь-гель синтез мезопористых композиционных каталитически активных материалов на основе оксида алюминия. Ж. кат. в промышл., Т.5, 2008, с. 17.
3. Сарксян А., Сарксян О., Арутюнян Л., Бадалян Г., Арутюнян Р. Способ получения золя гидроксида алюминия. Патент РА, 2016, № AM20150169.

СИЛИКАГЕЛИ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ СИЛИКАЗОЛЕЙ, СФОРМИРОВАННЫХ В ПЕРЕМЕННОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

¹Камалян Т.О., ¹Мхитарян С.Б., ²Вардапетян С.М., ¹Камалян О.А.
¹*Национальный аграрный университет Армении (kamalyan@ysu.am)*
²*Ереванский государственный университет*

Известно, что электрокинетические и структурно-механические свойства золей, в частности силиказолей, очень чувствительны к внешним физико-химическим воздействиям. Известно также, что строение и, следовательно, свойства оксидных материалов, полученных золь-гель способом, существенно зависят от условий получения исходных золей.

В докладе приводятся результаты изучения особенностей кремнеземов, полученных с использованием переменных магнитных полей в стадии формирования силиказолей. Исходя из особенностей электрокинетических и структурно-механических свойств кремнеземов, сформировавшихся в магнитных полях различных частот, показано, что степень влияния переменного магнитного поля на агрегативную устойчивость и, следовательно, на процесс их коагуляции, зависит от частоты поля. Текстульные параметры, распределение частиц по размерам и фрактальная размерность кремнеземов, полученных из гелей поликремневой кислоты, сформировавшихся в переменном магнитном поле, также зависят от частоты приложенного магнитного поля.

Показано, что влияние магнитного поля на свойства гидрозолей оксида кремния обусловлено изменениями, происходящими в двойном электрическом слое на поверхности коллоидных частиц. В частности, под влиянием внешнего магнитного поля происходит изменение поверхностной плотности заряда частицы, что в свою очередь существенно влияет на механизм коагуляции золя, на размеры частиц и, следовательно, на текстульные параметры полученных кремнеземов. Полученные результаты могут способствовать решению проблемы механизма ранее наблюдаемого влияния магнитных полей на процессы, протекающие в водных средах.

В результате анализа изотерм адсорбции различных адсорбтивов на поверхности полученных кремнеземов показано, что для существенного повышения надежности и точности определения текстульных параметров и особенно фрактальной размерности поверхности адсорбентов рекомендуется вместо уравнения БЭТ использовать уравнения изотерм адсорбции Арановича или ГАБ (Гугенгейма-Андерсена-де Бура).

ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ В ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЯХ

Мартаков И.С., Торлопов М.А., Кривошапкина Е.Ф., Михайлов В.И., Кривошапкин П.В.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар; e-mail: gmartakov@gmail.com

В данной работе предложен механизм взаимодействия частиц нанокристаллической целлюлозы и наночастиц оксидов неорганических соединений, а также агрегативной устойчивости совместных систем в широком интервале соотношений компонентов. Наночастицы оксидов алюминия, титана и железа (III) получали золь-гель методом. Взаимодействие наночастиц и образование химических связей между целлюлозой и оксидами металлов изучено методами динамического рассеяния света, микроэлектрофореза и ИК-Фурье спектроскопии.

Для индивидуальных и совместных систем проведен расчет энергии парного взаимодействия частиц по обобщённой теории ДЛФО, что дало возможность судить о влиянии электрокинетических свойств поверхности нанокристаллической целлюлозы и оксидных наночастиц на морфологию и свойства гибридных частиц; предложен сорбционный механизм гетерокоагуляции.

С использованием расчетно-экспериментального подхода и изучения агрегативной устойчивости гибридных систем «нанокристаллическая целлюлоза – наночастицы оксидов металлов», показана возможность получения как устойчивых (положительно и отрицательно заряженных) гибридных нанодисперсий, так и гибридных систем в виде крупных агрегатов с нейтральным поверхностным зарядом. Данные электронной микроскопии и ИК-спектроскопии подтвердили формирование гибридных нанообъектов «целлюлоза-оксид металла». Предложенный в работе подход позволяет контролировать свойства материалов, получаемых на основе гибридных частиц, что имеет высокое значение для их практического применения.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ

№ 16-33-00108 мол_а.

Стеновые доклады



ПРОТОН ПРОВОДЯЩИЕ МЕМБРАНЫ, ОСНОВАННЫЕ НА ДИОКСИДЕ КРЕМНИЯ И ПРОТОННОЙ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ

Сафонова Л.П., Шмуклер Л.Э., Герасимова Т.В.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, lps@isc-ras.ru

Своеобразие физико-химических свойств ионных жидкостей (ИЖ) – низкая температура плавления и практическое отсутствие давления насыщенных паров, негорючесть, высокая полярность, а также электрохимическая устойчивость и электропроводимость открывают широкие перспективы их использования при разработке композиционных мембран. Ионные жидкости разделяются на два основных класса: апротонные и протонные ИЖ. Апротонные ионные жидкости являются более популярными и обычно состоят из большого органического катиона и малого аниона. Протонные ионные жидкости получают взаимодействием кислоты и основания Бренстеда. Протонные ионные жидкости представляют особый интерес для приготовления мембран топливных ячеек. Одним из перспективных методов получения таких мембран является золь-гель синтез. В данной работе были получены гибридные мембраны на основе протонной ионной жидкости – трифторацетат триэтиламмония – и SiO_2 . Ионная жидкость была получена по реакции кислотно-основного взаимодействия. Смешение эквимольных количеств триэтиламина и трифторуксусной кислоты проводилось в течении 8 часов при температуре 70°C в атмосфере аргона. Методом импедансной спектроскопии была определена электропроводность полученной ионной жидкости. Методами ДСК и ТГА были определены температуры плавления, кристаллизации и декомпозиции ИЖ. При проведении золь-гель синтеза был использован тетраэтоксисилан, гидролиз которого был осуществлен как в щелочной (с использованием диэтиламина), так и кислой (с использованием соляной кислоты) среде. ИЖ была добавлена в реакционную смесь до проведения гидролиза. Для получения мембраны полученный гель был разлит на тефлоновую подложку и высушен при повышенной температуре. Мембрана была охарактеризована различными физико-химическими и спектральными методами.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-03-00640.

РАЗРАБОТКА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ КОМПОЗИТОВ ВАРФАРИН-ДИОКСИД КРЕМНИЯ С КОНТРОЛИРУЕМЫМ ВЫСВОБОЖДЕНИЕМ

Парфенюк Е.В., Долинина Е.С., Губарев Ю.А.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,
г. Иваново, e-mail: evp@isc-ras.ru*

Инкапсулирование лекарственных веществ с помощью золь-гель технологии является многообещающим способом создания новых лекарственных форм с контролируемым высвобождением, которые позволяют повысить их терапевтическую активность и улучшить потребительские свойства. Данная работа посвящена исследованию влияния модифицирования матрицы диоксида кремния и pH среды на кинетику высвобождения антикоагулянта варфарин из золь-гель композитов. С этой целью были получены композиты варфарина с немодифицированным диоксидом кремния, а также с матрицами, модифицированными группами CH_3 , C_6H_5 , $\text{SH}(\text{CH}_2)_3$, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3$. Золь-гель синтез проводился в сильноокислой среде (pH 1.9) в водно-спиртовой среде. Количество варфарина в синтезированных образцах составило около 0.014 г/г композита. Образование композитов доказано методом ИК-Фурье спектроскопии.

Исследование кинетики высвобождения варфарина из синтезированных композитов проводилось при 310 К в среды, имитирующие биологические жидкости (желудочный сок, pH 1.6; среда тонкого кишечника, pH 6.8; плазма крови, pH 7.4). На основе обработки экспериментальных кривых высвобождения различными теоретическими моделями рассчитаны константы скорости процесса, установлены его механизмы. Особенности кинетики высвобождения обсуждаются с точки зрения взаимодействий варфарина с модифицированными матрицами диоксида кремния и влияния кислотности среды высвобождения на эти взаимодействия.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 14-03-00022

ТИТАНСОДЕРЖАЩИЕ ВПС НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНА И ПОЛИГИДРОКСИЭТИЛМЕТАКРИЛАТА

Алексеева Т.Т., Цебриенко Т.В., Бабкина Н.В., Ященко Л.Н.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,

Киев, Украина, e-mail: mara8@ukr.net

Гибридные органо-неорганические материалы, содержащие титан, в последние годы представляют повышенный интерес из-за их уникальных механических, термических, оптических, сенсорных и фотокаталитических свойств. Органо-неорганические взаимопроникающие полимерные сетки (ОН ВПС) получены на основе сетчатого полиуретана (ПУ) и полигидроксиэтилметакрилата (ПГЭМА) в присутствии полититаноксида, который получен золь-гель методом при использовании изопророксида титана ($\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$). Соотношение компонентов ПУ/ПГЭМА в исходной и органо-неорганических ВПС составляло 30/70 мас. %, а содержание полититаноксида варьировали от 2,5 до 4,6 мас. % в ОН ВПС. Исследования кинетики образования ОН ВПС показали, что $(-\text{TiO}_2-)_n$ катализирует реакцию уретанообразования в составе ОН ВПС, что приводит к получению *in situ* последовательных ВПС. При увеличении содержания $(-\text{TiO}_2-)_n$ в составе ОН ВПС скорость образования титансодержащего ПГЭМА понижается.

Методом динамического механического анализа показано, что ОН ВПС являются двухфазными системами с выраженными релаксационными переходами для ПУ и ПГЭМА составляющих, а присутствие $(-\text{TiO}_2-)_n$ не изменяет значений температуры стеклования каждой из фаз. Повышение содержания $(-\text{TiO}_2-)_n$ до 4,65 мас.% приводит к существенному уменьшению интенсивности релаксационного перехода, соответствующего ПГЭМА составляющей, и 4-кратному уменьшению значения M_c , что свидетельствует о значительном увеличении плотности сшивки в полимерной системе.

Методом термогравиметрического анализа показано, что введение Ti-компонента в ВПС существенно повышает термическую стабильность гибридных ОН ВПС относительно исходных систем.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ПОСЕВНОГО МАТЕРИАЛА

Шилова О.А.¹, Хамова Т.В.¹, Панова Г.Г.², Артемьева А.М.³,
Аникина Л.М.², Корнюхин Д.Л.³, Памадяла Н.В.¹, Копица Г.П.^{1,4}

¹*Институт химии силикатов им. И.В. Гребеницкого Российской академии наук,
olgashilova@bk.ru*

²*Агрофизический научно-исследовательский институт, gaiane@inbox.ru*

³*Всероссийский институт растениеводства имени Н.И. Вавилова, akme11@yandex.ru*

⁴*Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова
(НИЦ «Курчатовский институт»)*

Проблема повышения устойчивости растений на начальных этапах их развития из семян к действию стрессовых факторов различной природы и обеспечения необходимыми веществами в активной и доступной форме остается актуальной. В настоящее время требуются новые методы и подходы для ее решения [1].

Авторами предложено использовать золь-гель метод для предварительной обработки семян [2]. Проведена обработка семян ярового ячменя и пекинской капусты различных сортов кремнезолями с концентрацией пленкообразующего прекурсора – тетраэтоксисилана (от 0,5 до 30 мас. % ТЭОС), в том числе, содержащими растворы микроэлементов и шихту детонационного наноалмаза, обогащенную соединениями бора. У обработанных семян оценивали изменение морфологии и удельной поверхности, энергию прорастания, показатели роста проростков, а также их устойчивость к поражению фитопатогенной микрофлорой.

Показано, что обработка семян кремнезолями, с одновременным повышением pH от сильнокислого до слабощелочного, оказывает благоприятное воздействие на показатели роста проростков и дружность их всходов. Выявлена способность ряда разработанных наноструктурированных композиционных материалов повышать устойчивость растений к фитопатогенам.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку (Проект РФФИ № 15-29-05837 офи_м).

Литература:

1. Панова Г. Г., Семенов К. Н., Шилова О. А. и др. Водорастворимые производные фуллеренов и кремнезольные наноконпозиции как перспективные наноматериалы для использования в растениеводстве // Агрофизика. 2015. № 4. С. 37-48.
2. Заявка № 2016103408 / Шилова О.А., Хамова Т.В., Панова Г.Г., Аникина Л.М./ Способ предпосевной обработки ячменя. Зарег.: 02.02.2016.

THERMOSTABLE ORGANIC-INORGANIC HYBRID MATERIALS OBTAINED BY SOL-GEL SYNTHESIS FROM CYANATE ESTER RESINS

Bershtein V.A.¹, Fainleib A.M.², Gusakova K.G.², Kirilenko D.A.¹,
Yakushev P.N.¹, Ryzhov V.A.¹, Lavrenyuk N.S.²

¹*Ioffe Institute, Russian Academy of Sciences, vbersht.polmater@mail.ioffe.ru*

²*Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, fainleib@i.ua*

Sol-gel synthesis in acid media was applied for the creation of the series of organic-inorganic hybrid materials from high performance Cyanate Ester Resins (CER) with ultra-low amounts (< 1.0 wt.%) of silica using tetraethoxy-silane (TEOS) and γ -aminopropyltrimethoxysilane (APTMS), and their nanostructure and properties were studied. By means of DMA, DSC and creep rate spectroscopy (CRS), it was found out that, for example, for the composite with 0.1 wt.% silica T_g and modulus increased by 50⁰ and 60%, respectively. Using FTIR, Far-IR spectroscopies and STEM/EDXS combined analysis, the chemical incorporation and quasi-regular distribution of subnano-sized silica nodes in the densely cross-linked CER network, and their “constraining” impact on molecular dynamics have been established. Such composites can be designated as “*polymer subnanocomposites*”.

СИНТЕЗ ПОЛИАКРИЛАМИДНЫХ ГИДРОГЕЛЕВЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БЕНТОНИТА

А.З. Вардересян, А.Г. Кетян, В.А. Петросян, А.О. Тоноян

Национальный Политехнический Университет Армении

*anahitvarderesyan08@mail.ru, armine.ketyan@gmail.com,
greenyerevan@mail.ru, atonoyan@mail.ru*

Методом фронтальной полимеризации синтезированы полиакриламидные гидрогелевые наноккомпозиты. В процессе синтеза использовался золь бентонита. Полимеризация акриламида с образованием линейных макромолекул с последующей их сшивкой с участием наноразмерного бентонита приводит к образованию полиакриламидных гидрогелевых наноккомпозитов. Процесс фронтальной полимеризации происходит в неизотермическом режиме. Добавки наночастиц бентонита влияют на предельную температуру разогрева. Кинетика исследования показала, что набухаемость гидрогелевых наноккомпозитов зависит от концентрации бентонита и макрокинетических параметров процесса, что позволяет получать продукты с заранее заданными свойствами. Композиты с регулируемыми свойствами применимы в медицине, сельском хозяйстве.

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ПРОЗРАЧНЫХ ПРОВОДЯЩИХ ОКСИДНЫХ ТОНКОПЛЁНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЦИНКА, ОЛОВА(IV) и ИНДИЯ(III)

Халипова О.С., Кузнецова С.А., Козик В.В.

634050, Томск, пр. Ленина 36, Национальный исследовательский
Томский государственный университет, химический факультет
onm@xf.tsu.ru

Анализ тенденций развития электроники и светотехники показывает, что спрос на получение прозрачных проводящих оксидов в тонкопленочном состоянии постоянно возрастает. Это связано с тем, что они находят широкое применение при изготовлении дисплеев, осветительных устройств и нетрадиционных источников энергии и т.д.. Например, при создании материалов жидкокристаллических дисплеев, полимерных светодиодов и кремниевых фотоэлементов используются оксидные полупроводники с шириной запрещенной зоны 2,8–3,8 эВ, которые имеют проводимость $5000\text{--}10000\text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ и концентрацию носителей заряда $> 10^{21}\text{ см}^{-3}$. Вышеперечисленными свойствами характеризуются оксиды цинка, олова(IV) и индия(III). В настоящей работе показана возможность получения прозрачных широкозонных полупроводников на основе ZnO , In_2O_3 , SnO_2 , $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ в тонкопленочном состоянии золь-гель методом из пленкообразующих растворов на основе комплексных соединений Zn^{2+} , In^{3+} , $\text{Sn}^{2+,4+}$ с ацетилацетоном и салициловой кислотой.

Образование салицилатных и ацетилацетонатных комплексных соединений в пленкообразующих растворах приводит к повышению адгезии наносимой пленки и позволяет стабилизировать золь во времени без использования токсичных поверхностно-активных веществ. Кроме того, для формирования пленкообразующего раствора не требуется введение инициаторов гидролиза и поликонденсации, а также ингибиторов гелеобразования. Для получения пленок со стабильными оптическими свойствами данные золи можно использовать в течение 6 месяцев. Многократное их нанесение на твердотельные прозрачные подложки дает возможность управляемо изменять морфологию поверхности пленки, за счет поглощения более мелких кристаллитов крупными. Это приводит к повышению проводимости оксидных пленок и смещению края собственного поглощения в коротко частотную УФ область.

Золь-гель методом получены прозрачные в видимой области тонкопленочные оксидные материалы с толщинами до 200 нм, коэффициентом пропускания до 95 %, показателем преломления 1,5–2,2, шириной запрещенной зоны 2,9–3,4 эВ, и поверхностным сопротивлением $10^4\text{--}10^6\text{ Ом}$.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ по проекту № 1432 (№ госрегистрации 114051370021).

ПОЛУЧЕНИЕ МЕМБРАННЫХ КОНТРАКТОРОВ С КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫМ СЛОЕМ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

Яровая О.В., Лебедева К.М., Мостовая У.Л., Канделаки Г.И.

*Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева
e-mail: ylyana.m@gmail.com*

Одним из перспективных направлений применения наночастиц соединений железа является получение нанесенных катализаторов, в частности, катализаторов окисления органических соединений в разбавленных водных растворах. Для интенсификации процесса окисления возможно использование мембранного контактора с каталитически активным слоем [1]. Для нанесения равномерного пористого слоя катализатора на поверхность керамической микрофльтрационной мембраны была разработана методика синтеза агрегативно устойчивых зольей соединений железа в присутствии SiO_2 ($Fe_xO_y-SiO_2$). При постоянном перемешивании в золь SiO_2 (рН 8,0-8,1) вводили раствор хлорида железа (III) и проводили гидролиз в присутствии водного раствора аммиака при температуре 20 °С. Результатом синтеза являлись агрегативно устойчивые коричневые опалесцирующие золи с концентрацией дисперсной фазы в пересчете на $[Fe_2O_3]$ до 1% масс. и величиной рН 8,0-8,5. Полученные золи приводили в контакт с поверхностью плоской керамической мембраны, которую затем сушили на воздухе и подвергали термообработке в течение 1 часа при 500 °С.

Было установлено, что для получения равномерного слоя катализатора мольное соотношение $[Fe^{n+}] : [SiO_2]$ должно составлять не более 0,15-0,20 моль/моль. Следует отметить, что при соотношении менее 0,15 моль/моль нанесенный слой неравномерный и подвержен растрескиванию. Предварительные эксперименты показали, что нанесенный слой $Fe_xO_y-SiO_2$ сохраняет свою химическую стабильность в водных растворах при рН 6,0-8,0 в том числе и при термообработке до 100 °С, а также демонстрирует каталитическую активность в реакции жидкофазного окисления фенола.

1. Медведев А.С. Применение плоских мембранных контакторов для жидкофазного окисления фенола в разбавленных растворах / А.С. Медведев, О.В. Яровая, А.К. Шмыков, Д.О. Лемешев // Успехи в химической технологии: сб. науч. тр. Том 29, №1 (160). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015. – С. 61-63.

ТЕКСТУРНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТИТАНОСИЛИКАТА И ЕГО СЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА ОТНОСИТЕЛЬНО ИОНОВ СТРОНЦИЯ

Иванец А.И., Кузнецова Т.Ф., Прозорович В.Г., Кацошвили Л.Л.

*Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,
Минск, Республика Беларусь
Andreiiivanets@yandex.ru*

Одной из важнейших задач переработки жидких радиоактивных отходов является селективное извлечение ионов цезия и стронция. Эффект их сорбционного или ионообменного поглощения снижается при наличии в очищаемых водах посторонних катионов, что делает актуальной разработку новых активных и высоко селективных сорбентов. Настоящая работа посвящена формированию мезопористого титаносиликатного адсорбента и установлению взаимосвязи его структурных и текстурных параметров с селективными свойствами относительно ионов стронция. Титаносиликатные адсорбенты получали золь – гель-методом из титано-кремниево-оксидных золь с различным молярным соотношением, $Ti/Si = 0/100, 5/95, 15/85, 30/70, 50/50, 85/15, 100/0$ мол. %. В качестве исходных веществ использовали сульфат титанила и тетраэтоксисилан. Застудневшие гели высушивали и прокаливали на воздухе при 923 К в течение 2 ч. Текстуру образцов оценивали удельными характеристиками объема пор и площади поверхности, вычисленными из измеренных на анализаторе площади поверхности и пористости *ASAP 2020MP* изотерм низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Сорбцию ионов стронция из водных растворов изучали иммерсионным методом на атомно-абсорбционном спектрометре *ContrAA300*.

Найдено, что полученные титаносиликатные образцы имеют микромезопористую текстуру и достигают значений площади поверхности по БЭТ и Ленгмюру вплоть до 660 и 890 м²/г, а поверхности микропор и внешней поверхности – до 450 и 470 м²/г соответственно. Согласно *DFT*-распределениям, ширину пор при этом можно регулировать в интервале 1,7 – 10 нм. Изотермы адсорбции-десорбции азота обнаруживают петли гистерезиса, подтверждающие мезопористую природу образцов, и соответствуют типу IV, согласно классификации *IUPAC*. Однако на кривых имеются также черты изотерм типа I, характерного для микропористых тел. Анализ сравнительных *t*-графиков доказывает наличие в образцах микропор, объем которых зависит от молярного соотношения Ti/Si . С уменьшением количества кремния большая часть объема пор локализуется в мезопорах образцов. Максимальные значения площади поверхности приходятся на область соотношений $Ti/Si = 85-90$ масс. %. В таком же диапазоне происходят заметные изменения удельного объема пор образцов. В прокаленных при 923К образцах с высоким содержанием титана(IV) формируется бимодальное распределение пор по размерам с преобладанием пор шириной ≈ 3 и ≈ 9 нм.

Доказано, что формирование титаносиликатных образцов предохраняет текстуру от ее полного сжатия при уменьшении количества микропор в процессе термообработки. Значения площади поверхности микропор при повышении температуры от 393 до 923 К падают, а поверхности мезопор и внешней поверхности, выросшие относительно данных характеристик «чистых» оксидов – практически не изменяются.

Оценка эффективности использования полученных титаносиликатов для извлечения ионов стронция из водных растворов показала, что сорбционная емкость наиболее активных образцов на фоне 0,1М NaCl и 0,05М CaCl₂ достигает 14-16 мг/г.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (проект X15YK/A-037).

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И СВОЙСТВА ЭПОКСИДНО-ТИТАНОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Лыга Р.И.¹, Михальчук В.М.¹, Шилова О.А.², Сайфутдинова М.В.¹

¹*Донецкий национальный университет,*

²*Институт химии силикатов им. И.В. Гребеникова РАН*

lygarita@mail.ru

Материалы на основе диоксида титана обладают легко модифицируемыми свойствами, а переход к наноразмерной форме TiO_2 расширяет возможности его использования в различных областях. Особый интерес вызывает использование диоксида титана, получаемого золь-гель методом, в качестве наполнителя эпоксидных полимеров. Целью данной работы являлось систематическое изучение закономерностей формирования и свойств оптически прозрачных стеклообразных композиционных материалов катионной полимеризации на основе эпоксидного олигомера EPONEX 1510 и частиц диоксида титана, полученных гидролитической поликонденсацией третрабутоксид титана.

Методом сканирующей электронной микроскопии и рентгеновского элементного анализа выявлены области полимерной матрицы с большим содержанием атомов Ti, по сравнению с остальным объемом композита. Трансмиссионной электронной микроскопией показано, что при содержании 1,5 масс. % TiO_2 для композитов характерна микроглобулярная структура. При чем достаточно четко прослеживается упорядоченность в расположении глобул и их агрегатов (размером 30-40 нм) в виде коротких цепей. Такой особенности морфологической структуры композиционных материалов при меньшем содержании наполнителя (0,5 масс. %) не наблюдалось.

Установлено, что синтезированный *in situ* титаноксидный наполнитель оказывает пластифицирующее действие на эпоксидную матрицу композитов: с повышением содержания TiO_2 снижается температура стеклования и растет выход золь-фракции образцов. Все это отражается на различных свойствах полученных композитов. В результате определены составы эпоксидно-титаноксидных композиционных материалов, устойчивых к разным внешним факторам воздействия.

СИНТЕЗ ГИДРОЗОЛЕЙ ГИДРАТИРОВАННОГО ОКСИДА ВОЛЬФРАМА(VI)

Александров А.В., Полубояринова К.К., Гаврилова Н.Н., Недоступ А.И., Назаров В.В.

РХТУ им. Д.И. Менделеева (aaleksandrov@muctr.ru)

Благодаря набору уникальных свойств триоксида вольфрама золи этого соединения являются перспективным прекурсором для золь-гель процессов получения различных функциональных материалов, в том числе электрохромных покрытий, газовых сенсоров, катализаторов и фотокатализаторов.

Данная работа посвящена синтезу золь гидратированного оксида вольфрама (VI), выявлению влияния исходных реагентов и условий синтеза на дисперсность, морфологию частиц и некоторые коллоидно-химические свойства синтезированных золь.

Нерастворимое соединение $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ осаждали из водных растворов паравольфрамата аммония (ПВА) и вольфрамата калия (ВК) соляной кислотой при комнатной температуре. Отмытый от электролитов осадок пептизировали в дистиллированной воде. Для повышения концентрации и устойчивости золь, синтезированных гидролизом ПВА, использовали поверхностно-активные вещества в качестве стабилизаторов. Найдены условия синтеза, которые позволяют получать гидрозоли разной концентрации, частицы которых имеют различные размеры и форму. Синтезированные золи устойчивы в течение более 3 месяцев. Некоторые характеристики золь, синтезированных при различных условиях, представлены в таблице.

Таблица. Некоторые характеристики синтезированных гидрозолей.

Исходная соль	Стабилизатор	Диаметр частиц, нм	Форма частиц	Исх. конц. золя, % мас.
ВК	—	30	Пластинки	0,3
ПВА	Катамин АБ	5	Сферы	0,1
ПВА	АОТ	50		0,4
ПВА	Surfynol 465	100		0,3

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЁНКООБРАЗУЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ КРЕМНЕЗОЛЕЙ И ДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ ТИТАНА И ХРОМА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

Ефимова Л.Н.¹, Петрова И.В.¹, Слипченко В.В.^{1,2}, Шилова О.А.^{1,2}

¹*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, olgashilova@bk.ru*

²*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»*

Целью данной работы являлась разработка золь-гель технологии получения электроизоляционных стеклокерамических покрытий для гибких обмоточных проводов малого сечения, которые можно длительно эксплуатировать при повышенной температуре и высоком радиационном фоне. Получение таких покрытий по-прежнему является актуальной задачей, поскольку они востребованы на АЭС, в газоперекачивающих агрегатах, при изготовлении термпар, для защиты внутренней поверхности стеклянных баллонов электровакуумных рентгеновских трубок и др. [1,2]. Конкретной задачей работы была разработка и исследование новых составов, которые используются для нанесения покрытий.

Ранее нами были представлены результаты по разработке золь-гель композиции, представляющей собой суспензию, образованную смешением допированных зольей, получаемых кислым гидролизом тетраэтоксисилана, с высокодисперсным наполнителем – оксидом хрома Cr_2O_3 . В результате было сформировано тонкослойное (~4 мкм) электроизоляционное стеклокерамическое покрытие, обладающее удовлетворительной для тонкослойного покрытия электрической прочностью (~180 В) и высокой гибкостью – их можно наматывать на катушки диаметром 8 мм [1,3].

В настоящее время ведется разработка новых составов, в которых в качестве наполнителей использованы оксиды титана и хрома в соотношении 1:1. Сформированные покрытия имеют толщину 10-30 мкм и электрическую прочность (~600-800 В). При этом гибкость покрытия не ухудшилась, а даже улучшилась – их можно наматывать на катушки диаметром 5 мм.

1. Shilova O.A., Hashkovsky S.V., Tarasyuk E.V. et al.
// J. Sol-Gel Sci. Technol. 2003 26: 1131-1135.
2. Shilova O. A., Polyakova I. G., Petrova I. V., et al.
// Glass Phys. Chem. 2015. DOI 10.1134/S1087659615060139
3. Pat. RU № 2513377. Method of making of glass-ceramic insulating coating for conductors.
Efimova L.N., Tarasjuk E.V., Khashkovskij S.V., Shilova O.A., Shornikov R.S.
// 20.04.2014 Bull. № 11.

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Мишенина Л.Н., Селюнина Л.А., Ботвина Т.М., Кузнецова Е.Е., Белянинова Т.В.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, lnm@chem.tsu.ru

Современное состояние и перспективы развития светотехнической промышленности определяются развитием направленного синтеза материалов с высокими эксплуатационными характеристиками. Значительное место в ряду исследований данного направления занимают люминофоры на основе алюминатов щелочноземельных металлов, активированные РЗИ, обладающие ярко выраженным излучением и длительным временем послесвечения во всех областях видимой части спектра. Большое внимание при формировании кристаллофосфоров уделяется оптимизации условий их получения и формированию заданных свойств.

Цель работы заключалась в выявлении связи между люминесцентными характеристиками, фазовым составом, кристаллической структурой и параметрами синтеза алюминатов щелочноземельных металлов, полученных золь-гель методом.

На основании комплекса проведённых исследований установлено влияние состава исходной смеси, условий формирования геля, способа получения ксерогеля, скорости нагрева печи и температуры отжига конечного продукта, а также типа и количества введённого активатора на люминесцентные характеристики синтезированных кристаллофосфоров на основе моноалюминатов кальция, стронция, бария и сложных алюминатов кальция-магния ($\text{CaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$), бария-магния ($\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$), активированных ионами европия(III), неодима(III), диспрозия(III), тербия(III) и соактивированные ионами европия(III) и диспрозия(III).

Работа выполнена в рамках государственного задания (№ госрегистрации 114051370021) Минобрнауки РФ по проекту № 1432.

ТЕКСТУРНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТИТАНОСИЛИКАТА И ЕГО СЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА ОТНОСИТЕЛЬНО ИОНОВ СТРОНЦИЯ

Иванец А.И., Кузнецова Т.Ф., Прозорович В.Г., Кацошвили Л.Л.

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Andreiivanets@yandex.ru

Настоящая работа посвящена формированию мезопористого титаносиликатного адсорбента и установлению взаимосвязи его структурных и текстурных параметров с селективными свойствами относительно ионов стронция. Титаносиликатные адсорбенты получали золь – гель-методом из титано-кремниево-оксидных золь с различным молярным соотношением, $Ti/Si = 0/100, 5/95, 15/85, 30/70, 50/50, 85/15, 100/0$ мол. %. В качестве исходных веществ использовали сульфат титанила и тетраэтоксисилан. Застудневшие гели высушивали и прокаливали на воздухе при 923 К в течение 2 ч.

Полученные титаносиликатные образцы имеют микромезопористую текстуру и достигают значений площади поверхности по БЭТ и Ленгмюру вплоть до 660 и 890 м²/г, а поверхности микропор и внешней поверхности – до 450 и 470 м²/г соответственно. Согласно *DFT*-распределениям, ширину пор при этом можно регулировать в интервале 1,7 – 10 нм. Изотермы адсорбции-десорбции азота обнаруживают петли гистерезиса, подтверждающие мезопористую природу образцов, и соответствуют типу IV, согласно классификации *IUPAC*. Однако на кривых имеются также черты изотерм типа I, характерного для микропористых тел. Анализ сравнительных *t*-графиков доказывает наличие в образцах микропор, объем которых зависит от молярного соотношения Ti/Si .

Оценка эффективности использования полученных титаносиликатов для извлечения ионов стронция из водных растворов показала, что сорбционная емкость наиболее активных образцов на фоне 0,1М NaCl и 0,05М CaCl₂ достигает 14-16 мг/г.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (проект X15YK/A-037).

ORGANOSILICONE GLYCEROGEL AND IT'S PERSPECTIVES IN MEDICINE

Polishchuk A.I.,^a Khonina T.G.,^b Zilberberg N.V.^a

^aUral Research Institute of Dermatology, Venereology and Immunopathology,

Ekaterinburg, 8 Shcherbakova st., Ekaterinburg, 620076, Russia

^bPostovsky Institute of Organic Synthesis, Ural Branch of RAS,

22/20 S.Kovalevskoy/ Akademicheskaya st., Ekaterinburg, 620990, Russia,

e-mail: khonina@ios.uran.ru

Research has shown that newly synthesized organosilicone glycerohydrogel (SGG-gel) has apparent transcutaneous potential, anti-inflammatory and wound-healing effect, ability to increase tissue oxygenation and moisturize skin. It has been established through a series of microbiological studies that SGG-gel has active antibacterial effect in regard to testing cultures *Staphylococcus aureus* 209, *Bacillus subtilis* ATCC 6633, as well as to clinically significant strains of these microorganisms.

An innovative cream composition has been developed on the base of organosilicone glycerogel, which also contains azelaic acid. Active substances content of the new topical medication and their constant physical-chemical properties have been validated, the compliance of the new topical medication with sanitary microbiological requirements has been established.

It has been proven that the new topical medication decreases the severity of problem-prone greasy skin and acne symptoms, demonstrates minimal frequency of adverse effects and higher compliance than with the use of an officinal medication containing azelaic acid.

The topical medication componential composition is protected by the Russian Federation Invention Patent #2560698 'Topical therapy drug for acne patients'. A trial batch of the new scientific medication has been produced, and its compliance with the Customs Union Technical Regulation (CUTR 009/2011) is now being declared.

Thus, organosilicone glycerogel, which possesses a set of advantageous chemical-pharmacological properties, has a lot of potential for creating new original topical medications.

ПОЛУЧЕНИЕ 1D СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА, ОБЛАДАЮЩИХ ВЫСОКИМИ АДсорбЦИОННЫМИ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Герасимова Т.В., Краев А.С., Агафонов А.В.

Институт химии растворов РАН, г.Иваново, Россия
t_v_gerasimova@mail.ru

Благодаря уникальным физико-химическим свойствам, а также доступности, диоксид титана (TiO_2) находит широкое применение в различных областях. Установлено, что для фотокаталитического применения, наиболее предпочтительными являются наностержни и наноленты TiO_2 , так как они обладают значительно большей удельной площадью поверхности и способны более легко восстанавливаться. Для получения одномерной структуры TiO_2 используются различные методы синтеза, однако наиболее перспективным, на сегодняшний день, является синтез гликолятов титана под воздействием микроволнового излучения.

Целью данной работы являлась разработка простого и эффективного способа синтеза модифицированных наностержней на основе диоксида титана под действием микроволнового нагрева (на частоте 2,45 Гц). В процессе микроволнового синтеза были созданы благоприятные условия для быстрого синтеза, позволяющие получать кристаллические продукты, обладающие высокой удельной площадью поверхности, в течение нескольких минут.

Состав получаемых образцов был исследован при помощи рентгенофазового анализа. Методами динамического светорассеяния и низкотемпературной адсорбции-десорбции азота исследована структура формируемых материалов, обладающих микро и мезопористой структурой образованных наночастиц. Были проведены измерения фотокаталитического разложения органического красителя – родамина Б. Фотокатализ проводился при использовании суспензий порошков полученных материалов, которые в свою очередь подвергались воздействию ультрафиолетового света. Установлено влияние условий микроволнового синтеза на морфологию, структуру, и фотокаталитическую активность композитов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 14-03-00502-А – «Мягкий синтез наноструктур титанатов переходных металлов для применения в экологическом фотокатализе».

СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТЫХ ПЛЁНОК ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Т.И.Павлиашвили¹, А.А.Тутунджян¹, Г.И. Церцвадзе²

¹*Институт микро-и нанoeлектроники. Проспект И.Чавчавадзе 13, 0179, Тбилиси, Грузия*

²*Грузинский технический университет. Проспект М.Костава 77, 0175, Тбилиси, Грузия*

E-mail: aliktutun10@yahoo.com

Золь-гель технология обладает большими потенциальными возможностями для создания новых материалов. Этим методом можно проводить синтез гибридных органо-неорганических пленок, магнитных нанокомпозитов и новых наноструктурированных материалов, обладающих уникальными свойствами [1].

Основным реагентом при проведении исследований служил тетраэтоксисилан (ТЭОС). В качестве подложек использовались кремниевые пластины диаметром 40, 60 и 100 мм, что позволяло оценить равномерность покрытия при центрифугировании различных площадей. В качестве катализатора применялась соляная кислота. Плохая смачиваемость при осаждении пленок из раствора ТЭОС с этанолом была устранена добавлением в раствор небольшого количества бутилового спирта. Ступенчатый термоотжиг пленок проводился в термостате при 130°C в течение 20 мин., при 190° С -30 мин. и при 290 °С-20 мин. Окончательный термоотжиг - в диффузионной печи при температуре 450°C- в атмосфере аргона в течение 1 часа. Для оценки пористости пленок диоксида кремния использовался микроскоп Leitz ERGOLUX в режимах светлого и темного поля, а для анализа структуры пленок - просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ)-Jem 100-Sx. Пленки имели воспроизводимую пористую структуру. В системе пор преобладали мезопоры, а доля макропор была весьма мала. Система мезопор была неупорядоченной, однако поры были распределены равномерно по всему объему пленки. Поры имели цилиндрическую форму. Размеры мезопор составляли от 10 до 50 нм [2].

Опробован темплатный синтез мезопористых пленок диоксида кремния. В качестве темплата использовался поливиниловый спирт. Исследования, проводимые с помощью ПЭМ выявили, что пленки диоксида кремния и в этом случае имели неупорядоченную структуру, однако использование темплатного метода позволяет получить мезопористые пленки диоксида кремния с более узким распределением пор по размерам.

1. Н.А.Шабанова, П.Д.Саркисов. Золь-гель технология, М., БИНОМ, Лаборатория знаний, 2015,331с.

2. Т.Павлиашвили, А.Тутунджян, Г.Церцвадзе.

Осаждение пористых пленок диоксида кремния золь-гель методом.

Международная конференция, Современные материалы и технологии. Тбилиси, Грузия, 2015, сс.93-95.

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА МНОГОМЕРНЫХ НАНОПОРИСТЫХ МЕТАЛЛОСИЛИКАТОВ

Т.Ф. Кузнецова, А.И. Иванец, Ю.Д.Савка, В.Г. Прозорович

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси

9/1, ул. Сурганова, г. Минск, 220072, РБ

tatyana.fk@gmail.com, vladimirprozorovich@gmail.com

Работа посвящена исследованию многомерных нанопористых силикатов, содержащих в кремнеземном каркасе металлы (Al, Ti либо Mg), методами низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, электронной микроскопии и рентгенографии. Нанопористые металлосиликатные материалы с упорядоченными мезопорами и элементами каркаса, отличными от Si (IV), получены в присутствии супрамолекулярного темплата из смеси коллоидного кремнезема с солями металлов при различном соотношении металл/Si. Выявлено, что масштаб структурирования пористых тел при окклюзии мицеллярного цетилпиридиния на десятичный порядок выше, чем при использовании его в молекулярной или ионной форме. Показано формирование однородно мезопористых адсорбентов с развитой удельной поверхностью $\approx 1200 \text{ м}^2/\text{г}$, по БЭТ, и высоким кумулятивным объемом мезопор $\approx 1,20\text{-}1,60 \text{ см}^3/\text{г}$.

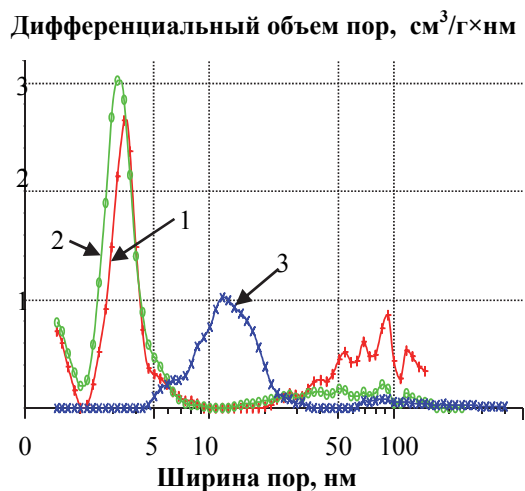


Рисунок. Кривые DFT-распределения магнийсиликатных образцов с различным молярным соотношением Mg/Si: 1 – 0/100; 2 – 15/85; 3 – 100/0.

Согласно дифрактограммам, измеренным в области малых брэгговских углов, по наиболее интенсивному рефлексу $d_{211} = 3,31 \text{ нм}$ в образцах металлосиликатов и кремнезема идентифицировано бездефектное «мезопористое молекулярное сито» MCM-48 с трехмерной кубической пористой структурой. Доказано, что особенности супрамолекулярного уровня очевидны при характерном размере объектов $> 1\text{-}2 \text{ нм}$, когда их свойства зависят от химического и фазового состава, а также от избыточной поверхностной энергии, взаимодействия частиц, кривизны поверхности и т.д. Определяющими в этих случаях являются преимущественно нековалентные взаимодействия.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (грант X15YK/A-037).

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЗОСТРУКТУРЫ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ,
ПОЛУЧАЕМЫХ НА ОСНОВЕ ЗОЛЕЙ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОЛЯМИ МЕТАЛЛОВ**

Т.В. Хамова¹, О.А. Шилова¹, Г.П. Копица^{1,2}, А.Е. Баранчиков³

¹ *Институт химии силикатов им. И.В. Гребеникова РАН, Санкт-Петербург*

² *НИЦ КИ Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова, Гатчина*

³ *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва*

LTPP@rambler.ru

Золь-гель методом синтезированы композиционные материалы, представляющие собой наночастицы феррита кобальта в матрице SiO_2 . Синтез осуществлялся на основе золя тетраэтоксисилана, гидролизованного в водно-спиртовой кислой среде в присутствии модифицирующих неорганических веществ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Модифицированный кремнезоль старился в закрытом сосуде до перехода в гель при комнатной температуре. Полученный гель высушивался при 100°C на воздухе до образования ксерогеля. Ксерогель подвергался термообработке при 800°C и 1000°C в течение 2 часов на воздухе. Методами малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и поляризованных нейтронов, рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции азота исследована мезоструктура и выявлены закономерности структурообразования полученных материалов.

Из анализа экспериментальных сечений рассеяния $d\sigma(q)/d\omega$ поляризованных нейтронов получен вид магнитного коррелятора и магнитно-ядерного кросс-коррелятора, определены характерные радиусы магнитных R_m и магнитно-ядерных корреляций R_{mn} , а также прослежена их эволюция на разных стадиях термической обработки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 1 «Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий».

МЕЗОПОРИСТЫЕ ПЛЁНКИ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$: ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Михайлов В.И.¹, Кривошапкин П.В.^{1,2}, Кривошапкина Е.Ф.¹, Сталюгин В.В.²

¹*Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар*

²*Сыктывкарский государственный университет, Сыктывкар
system14@rambler.ru*

Золь-гель способом получены мезопористые пленки на основе оксидов алюминия и железа толщиной 7-10 мкм с использованием в качестве пленкообразующего полимера поливинилового спирта (ПВС). Для получения конечного продукта проводили обжиг композиций «ПВС – наночастицы гидроксидов» при температуре 700 °С. Методами рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии установлено, что наночастицы оксида железа равномерно распределяются в алюмооксидной матрице и находятся в рентгеноаморфном состоянии. Доказана роль ПВС в равномерном распределении наночастиц оксида железа (III) и образовании мезопор с узким распределением по размеру по сравнению с порошками, полученными золь-гель методом без использования ПВС. В связи с этим пленки проявляют повышенные каталитические и адсорбционные характеристики по сравнению с порошками. Показано, что текстурные, каталитические, адсорбционные и оптические свойства оксидных пленок можно варьировать в широких пределах путем изменения соотношения наночастиц оксидов алюминия и железа в исходных композициях. Полученные материалы могут быть использованы как в качестве каталитически и сорбционно-активных ультра- и нанопермембранных слоев керамических мембран, позволяющих совместить процесс механической фильтрации с каталитической и адсорбционной очисткой потока, так и в различных оптических, фотокаталитических и фотоэлектронных приложениях.

Работа выполнена при поддержке Программы УрО РАН №15-9-3-60.

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН.

SOL-GEL COATING OF POLYMER ULTRAFILTRATION MEMBRANES FOR WATER PURIFICATION FROM HEAVY METAL IONS

Sliesarenko V.¹, Bauman M.², Lobnik A.², Tomina V.¹, Zub Yu.¹

¹*Chuiko Institute of Surface Chemistry, NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine v.slesarenko@mail.ru*

²*Institute for Environmental Protection and Sensors, IOS Ltd, Maribor, Slovenia*

The transition to more efficient wastewater treatment plants is connected with their high cost and energy consumption. Usually nanofiltration membranes working at high pressures are required for successful removal of heavy metal ions from water. However, functionalization of ultrafiltration membranes with silica layer containing sorption groups will allow water treatment at much lower pressures. For functionalization, polymeric membranes were treated with sols containing trifunctional silanes with phosphonic or mercaptogroups [1] and tetraethylorthosilicate, using acidic or basic catalysts.

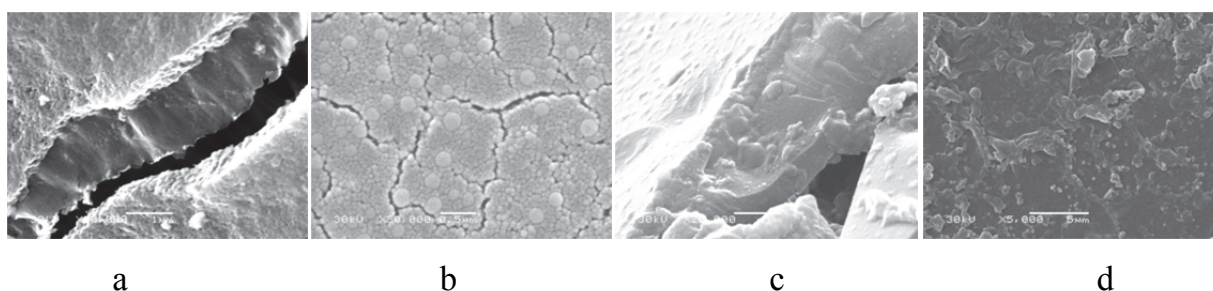


Fig.1. SEM images of coatings with phosphonic (a, b) and mercapto groups (c, d) synthesized using acidic (a, c) and basic (b, d) catalysts.

The mechanical stability of the coating depends on its thickness (controlled by the amount of introduced reactants) and the selected catalyst. We assessed the removal of heavy metal ions (initial concentration 100 mg/L) by membranes with phosphonic groups: 16-25% for Cr(III), 16-20% Cd(II), 20-40% Pb(II). For membranes with mercapto groups removal efficiency was: 8-12% Cr(III), 20-30 % Cd(II), and 10-20% Pb(II).

Acknowledgement: *This research is sponsored by NATO's Public Diplomacy Division in the framework of "Science for Peace". NATO Project SPS.NUKR.SFP 984398.*

[1] Tomina V.V., Stolyarchuk N.V., Melnyk I.V., Kochkodan V.M., Zub Yu.L. Sorptive ceramic membranes functionalized with HS-groups // Micropor. Mesopor. Materials. – 2015. - V.209. - P.66-71.

DESIGN OF POROUS CERAMIC SUBSTRATES FUNCTIONALIZED WITH THIOL-CONTAINING POLYORGANOSILOXANE COATINGS

Tomina V.V., Melnyk I.V., Stolyarchuk N.V., Zub Yu.L.,
Prozorovich V.G.*, Ivanets A.I.*, Kouznetsova T.F.*

Chuiko Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, v.v.tomina@mail.ru,
*Institute of General and Inorganic Chemistry of NAS of Belarus, Minsk, Belarus.

Tubular porous ceramics based on crystalline SiO_2 can be synthesized with predetermined structure from relatively cheap materials and is characterized with high mechanical strength [1]. Therefore, such materials were used as membrane supports for functionalization with polysiloxane (TS) and polysilsesquioxane (BS) layers containing thiol groups according to the earlier developed techniques [2]. For some characteristics of the samples see the figure below.

We analyzed the structure, morphology, and the sorption properties of the samples that were obtained, and tested their heavy metal ions retention properties in the filtration unit.

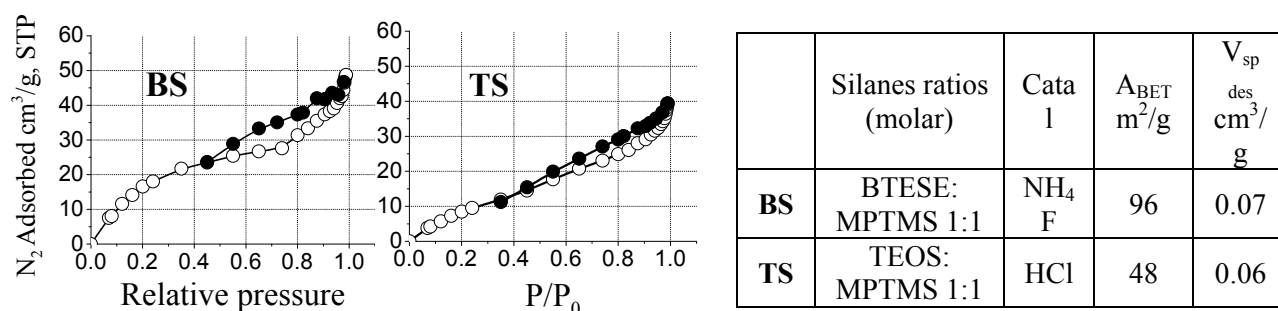


Fig. N_2 adsorption-desorption isotherms and some properties of BS and TS samples

Thus, the technique allows functionalizing membranes with mesoporous coatings containing 3-mercaptopropyl groups. These membranes showed about 20-30% retention of Pb^{2+} ions (retention did not change much after regeneration) and could be used in the water filtration systems.

The authors are grateful to NASU-NASB common project (06-03-15) for the financial support of the current research.

References:

- [1] Ratko A.I., Ivanchyk A.I., Zakharov S.M. *Inorganic Materials* 44, №7 (2008) 1-7
- [2] Tomina V.V., Stolyarchuk N.V., Melnyk I.V., Kochkodan V.M., Zub Yu.L. *Micropor. Mesopor. Materials* 209 (2015) 66-71.

ФРАКТАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ГИБРИДНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА

Тарасюк Е.В.¹, Шилова О.А.², Клименко Н.С.³, Гомза Ю.П.³

¹ *ФГБОУ ВО Магнитогорский государственный
технический университет им. Г.И. Носова, gerod@inbox.ru*

² *Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН*

³ *Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины*

Известно, что золь-гель системы – это фрактальные объекты, и фрактальная структура существенно влияет на свойства получаемых материалов. Настоящая работа посвящена исследованию фрактальной структуры ксерогелей, получаемых из многокомпонентных золь на основе ТЭОС и олигомеров разветвленного строения. Для исследования использовались разветвленные олигомеры с активными функциональными группами (-ОН, -OR, -NHCO) и с привитыми спейсерами -Si(OC₂H₅)₃, чтобы образовывать ковалентные связи непосредственно между олигомером и кремнеземной сеткой. Представляло интерес выяснить, насколько сильно будет отличаться фрактальная структура этих композитов. Методом малоуглового рентгеновского рассеяния установлено, что для всех ксерогелей характерно последовательное формирование агрегационных структур на 3-х масштабных уровнях. На низшем уровне формируются системы фрактальных агрегатов (размером ~1-2 нм) типа массового фрактала, на 2-ом уровне агрегаты, образующие структуры (размер ~10-30 нм), не являются фрактальными, а на 3-ем уровне формируются крупные агрегаты (>100 нм) со свойствами поверхностных фракталов. Введение разных количеств различных олигомеров позволяет контролировать размер формируемых агрегатов и фрактальную размерность золь-гель нанокompозитов, которая характеризует плотность агрегатов, степень их связности друг с другом, развитость поверхности.

АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИСАХАРИДОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИДА КАЛИЯ

Мартаков И.С., Михайлов В.И., Торлопов М.А., Кривошапкина Е.Ф., Кривошапкин П.В.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар; e-mail: gmartakov@gmail.com

В последнее время повышенное внимание привлекает возможность использования биополимерных частиц в качестве наполнителей, носителей лекарств, сорбентов, компонентов плёнок, эмульсий и различных композиций.

Подобные частицы нанометрового размера получают из различных полисахаридов методами контролируемой деструкции. Нанокристаллические полисахариды (НКП) представляют наибольший практический интерес благодаря доступности, возобновляемой ресурсной базе и биodeградируемости исходного сырья. Для систем на основе НКП, обнаруживаются принципиально новые качества, которые отсутствуют у материалов на основе макроскопических полисахаридов.

В дисперсионных средах вокруг частиц НКП образуется двойной электрический слой (ДЭС). При низкой ионной силе, электростатическое отталкивание развитого ДЭС вокруг стержнеобразных частиц НКП стабилизирует их дисперсии в воде. В большинстве случаев практического применения предполагается присутствие в гидрозолях НКП электролитов (приготовление композитов, дисперсий, биологическая жидкость при транспорте лекарств, сорбционные процессы). Изменение концентрации электролита оказывает сильное влияние на агрегативную устойчивость золей НКП. Данная особенность диктует необходимость изучения факторов, влияющих на коллоидно-химические характеристики гидрозолей НКП и их агрегативную устойчивость в водных растворах электролитов.

В данной работе с применением расчётно-экспериментальных подходов проанализирована агрегативная устойчивость золей НКП (целлюлоза и хитин) в водных растворах KCl.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ
№ 16-33-00108 мол_а.*

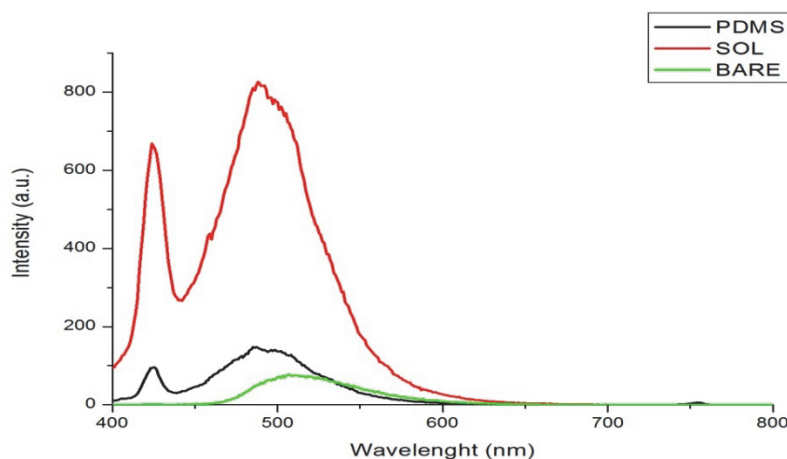
ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ АЛЮМООКСИДНОЙ И КРЕМНЕЗЁМИСТОЙ МАТРИЦЫ НА МЕХАНОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНАТА СТРОНЦИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ЕВРОПИЕМ И ДИСПРОЗИЕМ

Тютюков Н.А., Яковлев А.В., Виноградов А.В.

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: nikita_tytkov@mail.ru

В настоящее время наблюдается устойчивая тенденция к переходу от электронной элементной базы и электрических систем к фотонным устройствам. В связи с этим возрастает интерес и к сенсорным элементам и фотон-индуцированным материалам, имеющим в основе механолюминесцентные свойства. На данный момент основной проблемой является величина силы, требуемой для активации механолюминесценции. Так как неорганические матрицы, в отличие от органических, при конденсации способны оказывать механическое сдвливающее воздействие на материал, инкапсулированный в каркасе, величина силы, необходимой для активации этого явления, может быть существенно ниже. В данной работе мы впервые исследовали механизм фазового перехода твёрдого раствора алюмината стронция при инкапсулировании в алюмооксидную и кремнезёмистую матрицы.

Результаты двулучевой электронной микроскопии и рентгенофазового анализа в комбинации с микрооптическими измерениями подтвердили вероятность изменения фазового состава материала, сопровождающегося изменением спектров люминесценции. Также было обнаружено уникальное влияние неорганических матриц на эффективность механолюминесценции.



Работа поддержана грантом РФФ № 16-19-10346.

БИОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ AL₂O₃/MIL-101/Heparin ПАРЕНТЕРАЛЬНОГО ПРИМЕНЕНИЯ С КОНТРОЛИРУЕМЫМ АНТИКОАГУЛЯЦИОННЫМ ДЕЙСТВИЕМ

Колчина Н.В., Виноградов А.В.

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: kolchina@scamt.ru

Заболевания сердечно-сосудистой системы статистически являются одной из основных причин смертности в мире. Зачастую при повреждении участков кровеносных сосудов необходима их замена на искусственные. Сосудистые протезы не могут полноценно функционировать из-за плохой совместимости с тканями человека, поэтому пациенту необходим прием препаратов уменьшающих свертываемость крови, что приводит к нарушениям гемостаза. Модифицирование поверхности стентов лекарственными веществами пролонгированного высвобождения решают проблему лишь от части, а захваченные в приповерхностном слое тромболитические ферменты активируются не ранее чем через 20 часов и приводят к риску раннего тромбообразования. Для решения этой проблемы в данной работе впервые будут продемонстрированы композиты на основе алюмооксидной матрицы с включенными в структуру кристаллами MIL-101, содержащими гепарин.

В работе приводится описание механизмов адсорбции/десорбции гепарина, раскрывается механизм высвобождения гепарина через стадию разрушения кристаллов MIL-101 в плазме крови, а также раскрыты молекулярные механизмы работы самого композита в тромболитического и антикоагуляционного агента контролируемого действия.

На основании полученных данных разрабатывается имплантат нового поколения, который будет проявлять антикоагулянтный эффект с первой минуты работы, а в последствии самостоятельно лизировать тромбы без дополнительного приема лекарственных средств.

ПОЛУЧЕНИЕ УФ-ОТВЕРЖДАЕМОГО ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА С УВЕЛИЧЕННЫМ ПОКАЗАТЕЛЕМ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

Виноградов А.В., Еремеева Е.А.

*Университет ИТМО, Международная лаборатория
«Растворной химии передовых материалов и технологий», eremeeva@scamt.ru*

Высокорелрактивные покрытия на основе полимеров предоставляют большой интерес для оптики и оптоэлектроники. Решения данной проблемы, а именно повышение показателя преломления (ПП) полимерных материалов, лежат в области растворной химии. Как известно, полимерные вещества обладают показателями преломления не превышающим, как правило, 1.5 в видимой области спекта, что связано прежде всего с низкой молекулярной массой химических элементов, входящих в их состав, в то время как ПП неорганических золь-гель полимеров, таких как оксиды циркония, титана, цинка, гафния и др. значительно выше. Эта особенность и доступность метода синтеза приводит к логической закономерности о создании гибридных органо-неорганических материалов на их основе с более высоким ПП.

В настоящей работе был использован УФ-отверждаемый полимер, на основе олигоэфиракрилатов. Модифицирование осуществлялось путем введения в матрицу полимера титандиоксидного золя с ПП 2.08. Вследствие высокой гидрофобности полимера была выбрана методика создания безводного золя диоксида титана. Полученный гибридный материал сохраняет свойства к УФ-отверждению и имеет показатель преломления не ниже 1.75 в видимой области спектра.

Разработанный авторами способ оттестирован на создании радужных голограмм методом мягкой литографии, не требующей защиту микрорельефа.

Работа поддержана грантом РНФ № 16-19-10346.

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ АССИСТИРУЕМАЯ РЕНАТУРАЦИЯ БЕЛКОВ

Володина К.В., Виноградов В.В.

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: volodina@scamt.ru

Белки легко денатурируют при нарушении условий окружающей среды, а процесс ренатурации куда более сложная и требовательная задача. Тем не менее, важность процесса возвращения нативной структуры ферментов вряд ли можно переоценить. Денатурированные белки в ряде случаев становятся причиной, так называемых нейродегенеративных заболеваний: Альцгеймера, Паркинсона и Крейтцфельдта-Якоба. Одними из главных препятствий для ренатурации белков является постоянное воздействие денатурирующих химических веществ, а также склонность денатурированных макромолекул к агрегации.

Целью нашей работы явилась разработка универсального способа ренатурации белковых молекул при использовании золь-гель систем. В представленном исследовании был изучен процесс ренатурации трех ферментов: карбоангидразы, фосфатазы и пероксидазы. Эксперименты показали, что ренатурация может достигать более 80%, как в случае индивидуальных молекул белков, так и их смесовых комплексов.

Согласно полученным результатам было доказано, что при контролируемой поликонденсации нанокристаллических частиц оксидроксида алюминия с денатурированными молекулами ферментов происходит не только предотвращение их дальнейшей агрегации, но и возвращение нативной структуры. Изучаемый процесс легко управляется и в перспективе может быть применен для самого разного рода систем. Все это открывает принципиально новые возможности для более эффективной переработки тел включений в полезные продукты.

ПРОТЕОЛИТИЧЕСКИЕ МАГНИТНЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИСТЕМЫ

Шабанова Э.М., Дроздов А.С., Виноградов В.В.

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: shabanova@scamt.ru

Протеолитические ферменты находят широкое применение в медицине, как средства для борьбы с онкологическими новообразованиями и в косметологии. Одним из наиболее перспективных представителей класса протеаз является коллагеназа, благодаря своей узкой специфичности в расщеплении коллагена - основного структурного белка в организме. Однако, отсутствие возможности осуществления направленного воздействия вызывает ряд побочных эффектов, таких как неселективное расщепление внеклеточного матрикса, что приводит к воспалительным реакциям и повреждениям тканей.

В данной работе представлен новый класс магнитоуправляемых биосовместимых протеолитических систем на основе коллагеназы и наночастиц магнетита, полученных методом прямого захвата. Захваченный фермент обладает повышенной термостабильностью, сопровождаемой увеличением температуры максимальной активности на 10°C и повышением температуры денатурации на 18°C (до 79°C). Наноархитектура композита такова, что полученный материал способен расщеплять образцы желатина, молекулы коллагена и коллагеновые ткани, такие как фасция, при этом, сохраняя постоянство состава без высвобождения молекул коллагеназы из состава композита. Благодаря условиям синтеза и используемым материалам композит полностью биосовместим и пригоден для внутривенного введения. Подобный класс протеолитических систем открывает двери к новой эре медицины - малоинвазивных нанохирургических операций и может использоваться при борьбе с патологиями, связанными с коллагеновыми болезнями, такими как спаечная болезнь и контрактура Дюпюитрена.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ №16-13-00041.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОДИСПЕРСИЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Торлопов М. А.¹, Кривошапкин П.В.^{1,2}, Лебедева Е. В.², Мартаков И.С.¹, Цветков Н.В.²

¹*Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар*

²*Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург
chemicalpasha@mail.ru*

В последнее время повышенное внимание привлекает возможность использования ультрадисперсных частиц биополимеров в качестве наполнителей, носителей, сорбентов, компонентов плёнок, эмульсий и различных композиций.

С точки зрения практических приложений, благодаря доступности, возобновляемой ресурсной базе и биodeградируемости исходного сырья, наибольшее внимание привлекает нанокристаллическая целлюлоза (НКЦ). Для систем на основе НКЦ, обнаруживаются принципиально новые качества, которые отсутствуют у целлюлозных материалов с морфологией микрометрового масштаба и выше. Так, гидрозоли НКЦ проявляют свойство тиксотропии уже при низких концентрациях; способны к плёнообразованию и обладают особыми механическими свойствами.

Нами разработаны новые способы получения НКЦ и гидрозолей на их основе методами деструкции исходного полисахарида под действием гетерополикислот в органических и водно-органических средах.

Коллоидные системы исследованы комплексом методов анализа: методами вискозиметрии, рефрактометрии, сканирующей электронной микроскопии, микроэлектрофореза, динамического рассеяния света, двойного лучепреломления в потоке и наведенного дихроизма, что позволяет полностью охарактеризовать размеры частиц, асимметрию их формы и ориентацию частиц в пространстве под действием внешнего электрического поля.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №16-13-10148).

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НАНОРАЗМЕРНЫМИ ОБЪЕКТАМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Кривошапкин П.В.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, chemicalpasha@mail.ru

В настоящее время возможно формирование сложных наноструктур, которые способны изменять или существенно улучшать свойства материалов. Это позволяет создавать принципиально новые устройства, конструкции и приборы с высокими эксплуатационными параметрами применительно к требованиям авиакосмической, электротехнической, электронной, химической промышленности, вычислительной, сенсорной и медицинской техники.

В работе обобщены результаты модификации поверхности функциональных материалов с различным практическим применением. В качестве наноразмерных объектов использованы наночастицы и нановолокна оксидов алюминия, титана, железа, кремния или никеля.

Первый блок материалов с измененной поверхностью представлен макропористой керамикой. Нанесение наноразмерных элементов позволяет получать мембранно-разделительные и мембранно-каталитические системы для очистки газовых и жидких сред.

Второй блок направлен на модификацию объектов природного происхождения – волокнистой и нанокристаллической целлюлозы. Наноккомпозиты из биоразлагаемых и экологически безопасных материалов могут быть использованы в качестве основы для получения катализаторов, магнитных частиц, систем доставки лекарств, материалов медицинского назначения.

Третий блок касается модификации поверхности углеродных макро- и наносистем волокнистой формы. Сочетание свойств углеродных объектов и наночастиц оксидов приводит к получению материалов с новыми уникальными структурой и функциональными характеристиками.

Работа выполнена при поддержке Программы УрО РАН (№15-9-3-60).

ЗАЩИТА ФЕРМЕНТОВ ОТ ФОТОДЕГРАДАЦИИ ПУТЁМ ИХ ЭНТРАПИРОВАНИЯ В ЗОЛЬ-ГЕЛЬ БЁМИТОВУЮ МАТРИЦУ

Шаповалова О.Е., Виноградов В.В.

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия, shapovalova@scamt.ru

Большинство ферментов очень чувствительны к ультрафиолетовому (УФ) излучению во всех его диапазонах, и их активность может необратимо падать даже за короткое время воздействия. В ряде случаев этот вопрос имеет критическое значение, например, для биофармацевтических препаратов и ферментов пищевой промышленности, для которых важен срок хранения и эффективность действия биомолекул.

В данной работе представлен способ защиты ферментов от UV-A (320–400 нм), UV-B (280–320 нм) и UV-C (200–280 нм) излучений путём их энтрапирования в золь-гель бёмитовые матрицы, в том числе допированные производными бензофенона: 2-гидроксibenзофенона, 2,2'-дигидроксibenзофенона (2,2'-DHBP) и 2,2'-дигидроксibenзофенона (2,2'-DH-4-MBP). Преимущество этих солнцезащитных молекул состоит в их способности трансформировать поглощенную УФ энергию в менее разрушительную для ферментов тепловую энергию через фотофизический процесс. В качестве модельных ферментов были выбраны карбоангидраза и кислая фосфатаза, используемые для терапии трудноизлечимых заболеваний.

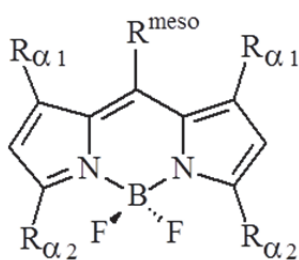
В ходе исследований было показано, что наиболее разрушающее действие на ферменты оказывает UV-C излучение, далее идёт UV-B излучение, и наименьшим влиянием обладает UV-A излучение. Для защиты от наиболее инактивирующего UV-C излучения лучшие результаты показала бёмитовая матрица с добавлением 2,2'-DH-4-MBP. Фотостабильность карбоангидразы с бёмитовой матрицей с 2,2'-DH-4-MBP повысилась в 5 раз по сравнению с бёмитовой матрицей без добавок и в 32 раза по сравнению с раствором нативного фермента. Полученные результаты дают оптимистические прогнозы для использования в дальнейшем такого способа защиты ферментов от действия ультрафиолетового излучения.

SELF-ASSEMBLING MICELLAR SUPERCLUSTERS FOR ENHANCED SOLUBILISATION OF BODIPY FLUORESCENT DYES

Solomonov A.V., Marfin Yu.S., Rummyantsev E.V.

Ivanovo state university of chemistry and technology, Deus-Lex@yandex.ru

Structure formula of
hydrophobic bodipy dyes



R = aromatic groups

A method of modifying a non-ionic detergent micelles by stabilizing their supramolecular structure through the formation of clusters by means of hydrophobic interactions, followed by cross-linking via the formation of coordination bonds has been proposed. It includes two steps; the first step is the introduction of chelator molecules into the micelles followed by the formation semi-stable micelle-chelator complexes stabilized by hydrophobic interactions. The second step is "cross-linking" of the micelle-chelator complexes by metal ions to form micellar superclusters. The advantages of this method, along with its originality, are the simplicity and the possibility of carrying out under ambient conditions. Next the resulting micellar aggregates have been used to solubilize various hydrophobic bodipy-family compounds with aromatic substituents in *meso*-position (phenyl, antryl, biphenyl and pyrenyl) and phenyl rings in the *alpha* position (tetraphenylbodipy). It is revealed that their solubility inside clusters without crystallization is in about 10-20 times greater than their solubility limit both in aqueous media and when using of non-modified detergent micelles. It has been shown that these compounds are able to maintain their fluorescent characteristics being encapsulated within clusters. Moreover, it is revealed that tetraphenylbodipy itself capable to initiate micellar clustering without additional chelators / ions. On the next stage micellar clusters were functionalized by magnetic nanoparticles (NPs, fluoromagnetic systems) and by noble metals NPs.

The resulting systems are stable as non-modified.

The work was supported by the Russian foundation of basic research (RFBR) grants No. 15-43-03214 r_center_a (2015 – 2016), 15-33-20002 mol_a_ved (2015 – 2016) and partially supported by the Grant of the President of the Russian Federation MK-8835.2016.3 (2016 – 2017) and the RFBR Grant No 16-03-01028 a (2016 – 2017).

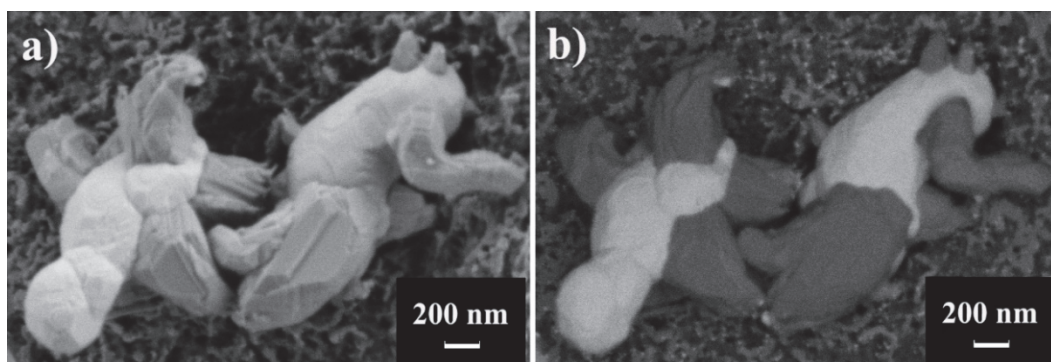
ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ HfB_2/SiC , ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ УЛЬТРАВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Ультравысокотемпературные керамические материалы (УНТС) состава HfB_2/SiC считаются в настоящее время чрезвычайно перспективными для изготовления наиболее термонагруженных деталей высокоскоростных летательных аппаратов. Показано, что для достижения оптимальных механических характеристик и стойкости к окислению материалов необходимо максимально равномерное взаимное распределение компонентов и их повышенная дисперсность, оптимально применение нанокристаллических порошков.

В рамках работы созданы методики получения композиционных порошков $\text{HfB}_2/x\text{SiC}$ ($x=10-65$ об. %) путем термической обработки в условиях динамического вакуума при температуре 1400°C синтезированного золь-гель методом состава $\text{HfB}_2/(\text{SiO}_2-\text{C})$. Исследован фазовый состав продуктов (средний размер кристаллитов составил 16-32 нм), изучена микроструктура, определено термическое поведение в токе воздуха при нагреве до 1400°C . Показано, что полученные композиционные порошки $\text{HfB}_2/x\text{SiC}$ обладают повышенной окислительной стойкостью.



*Микроструктура композиционного порошка состава $\text{HfB}_2/55\text{об.}\%\text{SiC}$:
по данным детектора вторичных электронов (a),
в режиме контраста по среднему атомному номеру (b)*

ДОПИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ГАФНИЯ ИОНАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПОТЕНЦИАЛЬНОЕ БИОПРИМЕНЕНИЕ

Александра Д. Фурасова, Владимир В. Виноградов

Университет ИТМО, furasova@scamt.ru

Оксид гафния - одно из немногих соединений неорганического происхождения, наночастицы которого официально одобрены для внутривенного введения всемирной организацией FDA (Food and Drug Administration) в качестве агентов для радиотерапии. Однако, его изоэлектрическая точка (7,4) соответствует pH крови, что требует дополнительного модифицирования поверхности частиц во избежание коагуляции и дальнейшего закупоривания сосудов. Допинг редкоземельными ионами наночастиц оксида гафния приводит к появлению люминесценции, что открывает широкие возможности по применению данных систем в биоимиджинге и фототерапии, а также значительно увеличивает стабильность наночастиц в водных системах.

Целью данной работы явилось получение высокостабильного золя, состоящего из допированных наночастиц оксида гафния, изучение влияния легирования редкоземельными элементами на кристаллические свойства, люминесцентные характеристики и седиментационную устойчивость, а также исследование поведения люминесцентных наночастиц в плазме крови человека.

Полученные сольвотермальным методом наночастицы оксида гафния имеют размеры около 2 нм, соответствуют кубической сингонии, легирование редкоземельными ионами увеличивает значение изоэлектрической точки до 8.2. Наночастицы демонстрируют широкий Стоксов сдвиг и стабильное люминесцентное излучение в зеленой (для допированных Tb³⁺) и красной (для Eu³⁺) областях. Отсутствие взаимодействия наночастиц с компонентами плазмы человека подтверждено фотоколориметрически, что позволяет говорить о появлении нового класса флуоресцентных наночастиц, пригодных для парентерального введения в организм человека.

МАГНИТНЫЕ ТРОМБОЛИТИЧЕСКИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИСТЕМЫ

Дроздов А.С., Виноградов В.В.

Университет ИТМО,

Лаборатория «Растворная химия передовых материалов и технологий»

Атеротромбоз является основной причиной смерти во всем мире. Одним из наименее травматичных и относительно эффективных методов борьбы с тромбозом является тромболитическая терапия при помощи ферментов. Однако быстрая деградации в организме (обычно 5-15 мин), и побочные эффекты, такие как снижение артериального давления и развитие геморрагических осложнений, в том числе с летальным исходом, ограничивает их применение. Все это легло в основу по разработке новых тромболитических систем направленного и пролонгированного действия. Нами была разработана методика получения магнитных тромболитических наночастиц, путем прямого энтрапирования молекул активатора плазминогена урокиназы в магнетитовую золь-гель матрицу. Благодаря нанопористой архитектуре и организации композитного материала каталитический домен энтрапированной урокиназы может взаимодействовать с плазминогеном, что приводит к образованию плазмина с одной стороны, и препятствует высвобождению урокиназы из магнетитовой матрицы с другой. Подобные материалы способны функционировать продолжительное время, так как со временем не происходит высвобождения урокиназы из состава композита. Находясь в кровотоке, магнитные тромболитические частицы могут быть последовательно локализованы в различных местах без потери каталитической активности. Эта возможность особенно важна, когда речь идет о флотирующих и распадающихся тромбах, в которых традиционные хирургические методы практически бессильны. В экспериментах *in vitro* композит оказался активнее свободной урокиназы в 2,5 раза, благодаря локализации при помощи внешнего магнитного поля. При масштабировании системы на объем кровотока человека эффективность магнитоуправляемого композита может быть до 4000 раз выше.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №16-13-00041.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МОДИФИКАЦИИ СИСТЕМ «ЭПОКСИД-ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТ» ПОЛИАНИЛИНОМ НА ИХ ВЛАГОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ

Н.Н. Петров¹, М.А. Курганский², Т.В. Коваль², Н.Н. Буков²

¹ООО «Интеллектуальные композиционные решения»

²ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», г. Краснодар

nikpetro@yandex.ru, nbukov@mail.ru

Вследствие неизбежного старения структуры традиционных полимерных защитных систем, и как следствие деградации их защитных свойств, такие негативные процессы как, например, нитевидная или подпленочная коррозия по мере увеличения износа защитного материала, получают неконтролируемое развитие.

Современной тенденцией здесь является придание материалам различных функциональных свойств, то есть, придание функции ответа при деградационных изменениях защищаемой или защитной поверхности.

Нами развивается направление по синтезу интеллектуальных защитных материалов с «самодиагностическими» функциями на базе полимерных систем, содержащих нанопористые полиэлектролиты. Их особенностью является способность к ионному обмену связанных с фиксированными ионогенными группами заряженных подвижных противоионов. При этом при поступлении коррозионно-активного водного раствора под покрытие наблюдается снижение электрического сопротивления систем, позволяющее диагностировать дефект и применять активные методы для защиты при возможных деградационных изменениях.

В данной работе изучены особенности формирования и функционирования защитных систем «эпоксид-сульфокатионит/полианилин» при варьировании условий темплатного синтеза модификатора в зерне полиэлектролита. Показано существенное влияние объемных изменений в результате модификации на чувствительность изучаемых систем.

СИНТЕЗ ПОЛИАКРИЛАМИДНЫХ ГИДРОГЕЛЕВЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БЕНТОНИТА

А.З. Вардересян, А.Г. Кетян, В.А. Петросян, А.О. Тоноян

Национальный Политехнический Университет Армении

*anahitvarderesyan08@mail.ru, armine.ketyan@gmail.com,
greenyerevan@mail.ru, atonoyan@mail.ru*

Методом фронтальной полимеризации синтезированы полиакриламидные гидрогелевые нанокомпозиты. В процессе синтеза использовался золь бентонита. Полимеризация акриламида с образованием линейных макромолекул с последующей их сшивкой с участием наноразмерного бентонита приводит к образованию полиакриламидных гидрогелевых нанокомпозитов. Процесс фронтальной полимеризации происходит в неизотермическом режиме. Добавки наночастиц бентонита влияют на предельную температуру разогрева. Кинетика исследования показала, что набухаемость гидрогелевых нанокомпозитов зависит от концентрации бентонита и макрокинетических параметров процесса, что позволяет получать продукты с заранее заданными свойствами. Композиты с регулируемыми свойствами применимы в медицине, сельском хозяйстве.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТНОГО ПОЛИАКРИЛАМИДА ИЗ КОЛЛОИДНОГО РАСТВОРА МОНОМЕРА

Антонян С.Б.

*Национальный политехнический университет Армении
Ереван 0009, Теряна 105, svetlana_antonyan@mail.ru*

В представленной работе методом золь-гель фронтальной полимеризации получены полимерные нанокompозиты на основе акриламида и коллоидного раствора $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Процесс полимеризации акриламида в одном случае осуществлялся в коллоидном растворе. В качестве нанодобавок использовались стабилизированные наночастицы $\text{Fe}(\text{OH})_3$. В другом случае для полимеризации использовалась механическая смесь, состоящая из того же мономера с инициатором, и в качестве нанодобавок использовался сухой осадок коагулированного золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

При изучении термических свойств полученных нанокompозитных полимеров, установлено, что термодинамическая устойчивость нанокompозитов, полученных из акриламида и стабилизированного коллоидного раствора больше, чем устойчивость композитов, полимеризационный процесс которых был проведен в механической смеси с применением в качестве нанодобавок коагулированного сухого осадка нестабилизированного коллоидного раствора и мономера.

Полученные результаты объясняются предположением, что использование наночастицы из стабилизированного коллоидного раствора позволяет получать более однородное распределение в полимерной матрице композита, в отличие от второго способа полимеризации механической смеси мономер-нанодобавки.

ПОКРЫТИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ ПОВЕРХНОСТИ РЕАКТОРА СОЕДИНЕНИЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ КАТИОНЫ ЭЛЕМЕНТОВ ОПРЕДЕЛЁННОЙ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ, И ИХ РОЛЬ ПРИ ГОРЕНИИ ЦИКЛОГЕКСАНА

Гукасян П.С.

*Институт химической физики им. А. Б. Налбандяна НАН Республики Армения
Армения, 0014 Ереван, ул. П. Севака 5/2, E-mail: petros@ichph.sci.am*

Изучена реакция окисления циклогексана в области холодных пламён (ХП) при $T = 580\text{ K}$ в реакторах, как чистых (промытых плавиковой кислотой), так и в реакторах с поверхностями, покрытыми золь-гель методом следующими соединениями - хлористым калием, хлористым магнием, хлористым цинком и борной кислотой. Количество солей было взято с таким расчётом, чтобы на каждом квадратном сантиметре реактора концентрация катиона во всех случаях составляла примерно $5.0 \cdot 10^{19}$ частиц. При этом базисные структурные частицы реактора полностью покрываются структурными частицами используемых веществ. С этой целью определённые навески вышеуказанных соединений растворялись в водно-спиртовом растворе. pH раствора доводили 5,0, затем раствор переносили в чистый реактор. После этого реактор при $T = 350\text{ K}$ и непрерывном вращении продували азотом. В итоге, с непрерывным повышением концентрации растворенного вещества на поверхности реактора осаждался тонкий однородный слой выбранного соединения. Микроструктура поверхности изучена с помощью методов электронной микроскопии (ЭМ-«BS-300») и рентгенофазового анализа (ДРОН-2Д).

Обсуждены экспериментальные результаты по влиянию состояния поверхности реактора на динамику реакции медленного горения циклогексана. Установлена определённая количественная связь между кинетическими характеристиками реакции окисления и относительной электроотрицательностью катиона внутреннего покрытия реактора. Полученные, в данной работе, результаты могут быть полезны при создании золь-гель методом порошковых огнетушителей и эффективных огнегасящих аэрозолей.

PRECIPITATION OF CuO BY MEANS OF ChTR ON CuO/SiO₂ NANOCOMPOSITE PREPARED BY SOL-GEL PROCEDURE

Grigoryan G.L.^{*}, Tohidi S.H., Beglaryan H.A.

*Yerevan State University, Department of Chemistry,
1, A.Manoukyan str., Yerevan, 0025, Armenia, garnikg@ysu.am*

As was apparent after analysis of the literature data the mechanical, physical and chemical properties of compounds obtained by the sol-gel method allow using them for the purpose in many spheres. In this investigation the raw materials consist of tetraethyl ortho-silicate (TEOS) (Fluka, 98%), ethanol absolute (EtOH) (Merck), copper nitrate tri-hydrated (Merck), as an initial solution and HNO₃ (Merck, 65%), CH₃COOH (Merck, 99-100%) as catalysts. Pursuant to modern notions, the catalytic action efficiency greatly increases, when the active compound is precipitated on the substrate in the form of nano-size particles. This can be done by precipitating an active material on the substrate surface by means of ChTR. It was established that the samples of CuO/SiO₂ catalyst with 10 wt.% of CuO obtained by Sol-Gel procedure shows the best results in the reactions of N₂O decomposition. In this case, using a high temperature ChTR is not expedient, as in these conditions the substrate used by us undergoes irreversible structural modifications. As our investigations of recent years show, suchlike difficulties are overcome using low temperature ChTR. Obtained catalysts were modified through low temperature ChTR by means of free CuO particles. Chemical transportation of copper oxide was carried out by means of hydrogen peroxide vapors. Activeness of modified catalysts was investigated in case of samples processed at 673K and 873K in N₂O decomposition reaction. It was shown that insignificant quantity (0.01%) of free CuO precipitated on CuO/SiO₂ nanocomposite by means of ChTR results in abrupt increase of N₂O decomposition reaction rate.

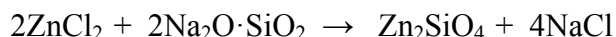
This result shows the efficiency of the activeness of catalysts obtained by Sol-Gel procedure through low temperature ChTR.

МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ ВИЛЛЕМИТА

Баграмян В.В., Саргсян А.А.

Институт общей и неорганической химии РАН РА, v_bagramyan@mail.ru

Силикат цинка является перспективным оптическим люминесцентным материалом благодаря высокому квантовому выходу при возбуждении, стабильности технологических свойств, устойчивости к химическим и тепловым воздействиям. Покрытия из силиката цинка не распространяют пламя, выдерживают высокие температуры, являются радиационно стойкими материалами и могут быть использованы для защиты оборудования тепловых космических и атомных станций, в системах электростатической безопасности и др. Разработка и применение методов направленного синтеза позволит контролировать образование целевых продуктов. Разработан микроволновый (МВ) метод получения силикатов цинка. Синтез силикатов цинка методом осаждения из водных растворов силиката натрия и растворимых солей цинка прост в осуществлении и экономичен, однако химические реакции, протекающих в условиях нагрева микроволновым облучением, более эффективны. Концентрации исходных водных растворов ZnCl_2 и $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ составляли 0,5 моль/л. Синтез осуществляли взаимодействием растворов хлорида цинка и силиката натрия в микроволновой печи марки МС-6 фирмы “ВОЛТА”. Количества исходных реагентов рассчитаны согласно реакции



После выдержки 30 минут в МВ печи при температуре 220 и 240°C (P = 28-33 атм) смесь отфильтровывали. Осадок промывали дистиллированной водой (70-80°C) для удаления ионов Na^+ и Cl^- и сушили при 110°C. Химический анализ показал, что состав полученного силиката цинка соответствует формуле Zn_2SiO_4 , влажность – 83-85 %, а после сушки - до 10%. Рентгенофазовый анализ высушенных образцов Zn_2SiO_4 показал, что при температуре 220°C образуются зародыши кристаллической фазы виллемита, а при 240°C во время МВ синтеза в течении 30 минут образуется кристаллическая фаза ортосиликата цинка-виллемит. Из литературных данных известно, что фазовые превращения аморфной структуры силиката цинка с образованием виллемита происходит только при высоких температурах и давлениях. Получение виллемита при низких температурах (ниже 800°C) не известно. Т.о. при синтезе силиката цинка роль микроволн не ограничивается только интенсификацией химического процесса.

При намного более низкой температуре (240°C), по сравнению с известными данными, при МВ синтезе образуется кристаллическая структура ортосиликата цинка – виллемит.

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ СИЛИКАТНЫХ СЛОЕВ СЕРПЕНТИНОВ

Зулумян Н.О.¹, Исаакян А.Р.¹, Бегларян А.А.¹, Меликян С.А.²

¹*Институт общей и неорганической химии НАН РА,
0051, Республика Армения, Ереван, ул. Аргутяна, 2 пер., дом 10,
Zulumnshan@rambler.ru*

²*Армянский государственный педагогический университет им. Х. Абовяна,
Республика Армения, 0010, Ереван, Тигран Меци пр., 17 дом*

С помощью рентгенофазового, дифференциально-термического методов анализов было исследовано влияние термического воздействия на силикатные слои двух полиморфных модификаций серпентинов ($\text{Mg}_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$), а именно, антигорита из армянского месторождения Шоржа и итальянского лизардита из Монте-Ливорнеси. Полученные данные были также дополнены результатами количественного химического анализа компонентов (MgO , SiO_2 и R_2O_3), извлекаемых из различных разновидностей этого минерала [1]. Удалось установить, что в силикатных слоях исследуемых серпентинов, не зависимо от их разновидностей, присутствуют участки, состоящие главным образом из связанных друг с другом и рядом расположенных ортосиликатных анионов $[\text{SiO}_4]^{4-}$. При таком распределении $[\text{SiO}_4]^{4-}$ анионов в силикатных слоях наряду с метасиликатными цепочками $[(\text{SiO}_3)^{2-}]_n$, термическое разрушение кристаллической структуры минералов группы серпентинов, помимо дегидроксиляции и разрыва ненасыщенных $\text{Si}-\text{O}(\text{Si})$ связей, сопровождается одновременным процессом образования наноразмерных кристаллов низкотемпературного форстерита (600–800°C).

Литература

1. Zulumyan N.O., Isaakyan A.R., Oganessian Z.G. A new promising method for processing of serpentinites. // Russ J Appl Chem. 2007. V. 80. № 6. P. 1020–1022.

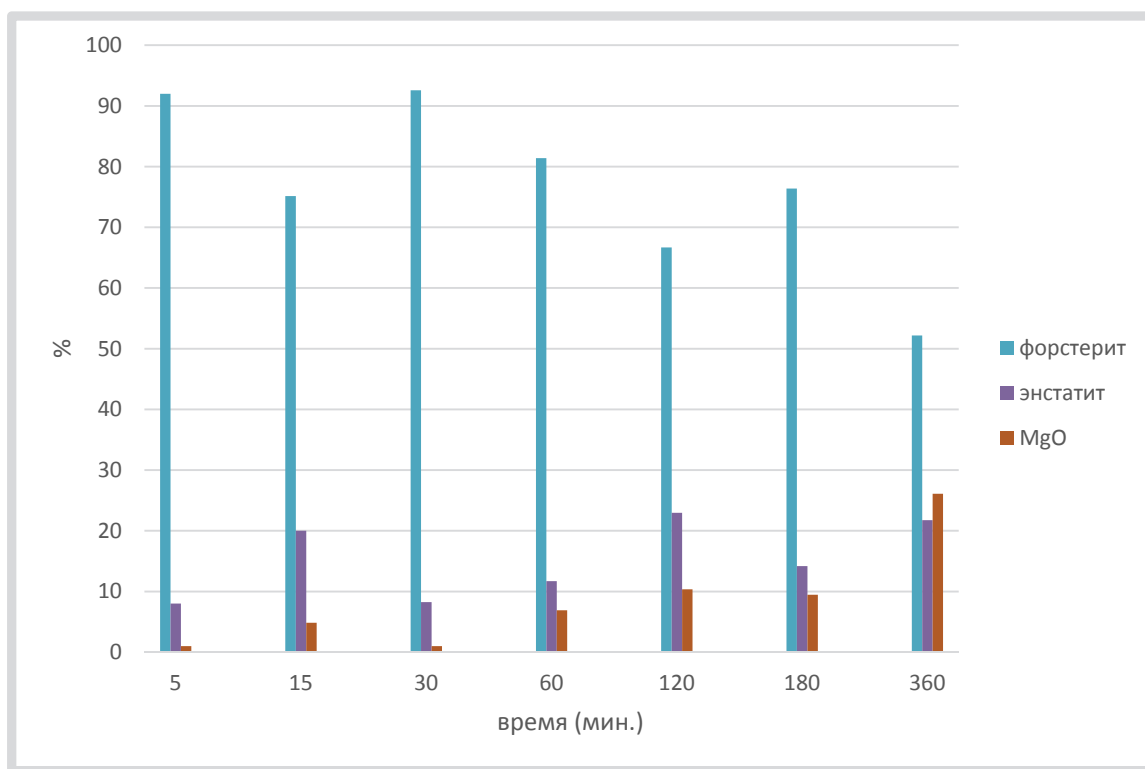
ПОЛУЧЕНИЕ ФОРСТЕРИТА НА ОСНОВЕ СИЛИКАГЕЛЯ, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ СЕРПЕНТИНОВ

Терзян А.М.^{1*}, Меликян С.А.², Зулумян Н.О.¹, Исаакян А.Р.¹, Бегларян А.А.¹

¹Институт общей и неорганической химии НАН РА,
0051, Республика Армения, Ереван, ул. Аргутяна, 2 пер., дом 10,
Zulumnshan@rambler.ru

²Армянский государственный педагогический университет им. Х. Абовяна,
Республика Армения, 0010, Ереван, Тигран Меци пр., 17 дом

Изучено влияние длительности обработки на выход синтезируемых продуктов, в частности, форстерита Mg_2SiO_4 , путем перемешивания доведенной до кипения суспензии, приготовленной из извлеченного из серпентинов $(\text{Mg}(\text{Fe}))_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ с помощью нового подхода силикагеля SiO_2 [1], хлорида магния MgCl_2 и гидроксида натрия NaOH , взятых в стехиометрических соотношениях, и обжига полученной смеси, при помощи дифференциально-термического и рентгенофазового методов анализов (рис.).



Литература

1. Zulumyan N.O., Isaakyan A.R., Oganessian Z.G. A new promising method for processing of serpentinites. // Russ. J. Appl. Chem. 2007. V. 80. № 6. P. 1020-1022.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНЕСЕННЫХ СЛОЕВ ОКСИДА ВАНАДИЯ (V) ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Яровая О.В., Магжанов Р.Х., Горевая Д.В.

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

125047, Москва, Миусская площадь 9, e-mail: ruh087@rambler.ru

В настоящее время исследователи уделяют большое внимание не только поиску новых каталитических систем, но и новых технологических решений. Одним из предлагаемых вариантов является проведение окисления н-бутана в малеиновый ангидрид в мембранном реакторе, что позволяет повысить селективность и увеличить выход малеинового ангидрида по сравнению с процессом, проводимым в реакторе с неподвижным слоем катализатора [1]. Основная трудность в реализации подобного подхода заключается в отсутствии методик получения равномерного слоя катализатора на поверхности трубчатых мембран.

Данная работа посвящена получению нанесенных слоев V_2O_5 золь-гель методом. Золь V_2O_5 получали из метаванадата аммония путем добавления в него минеральной кислоты и пептизацией образовавшегося V_2O_5 в водной среде. Полученный золь с концентрацией дисперсной фазы около 0,4% масс. в пересчете на $[V_2O_5]$ сохранял агрегативную устойчивость в течение нескольких месяцев. Согласно данным ПЭМ синтезированные наночастицы представляли собой волокна длиной более 50 мкм и толщиной 5-10 нм. Измерение электрокинетического потенциала показало, что частицы заряжены отрицательно и дзета-потенциал при pH 3 равен (-40) мВ.

Было установлено, что при приведении трубчатых микрофильтрационных мембран на основе $\alpha-Al_2O_3$ в контакт с золем, на их поверхности формируется гелевый слой. После извлечения мембраны золь не теряет свою агрегативную устойчивость и может быть использован повторно. Сушка мембран на воздухе приводит к образованию равномерного слоя V_2O_5 . В настоящий момент проводится подбор условий термообработки и определение пористых характеристик полученных слоев.

1. Huang Zhongtao, Ji Hongbing, Xi Hongxia, Wang Lefu. Oxidation of n-butane to maleic anhydride over an inorganic membrane reactor // Journal of Natural Gas Chemistry. 2000. V. 9 (3), p. 223-230.

ХИТОЗАН-СОДЕРЖАЩИЙ СФЕРИЧЕСКИЙ СОРБЕНТ С МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

С.С.Айрапетян, Л.С.Айрапетян, С.А.Геворгян,
Л.Г. Мангасарян, А.Р.Мкртчян, А.Г.Хачатрян

*Ереванский государственный университет
Армения, 0025, Ереван, ул. А. Манукяна, 1.
E-mail: haysers@ysu.am*

Хитозан является хорошим сорбентом для удаления различных соединений, в том числе тяжелых металлов, из сточных вод. В последние годы получению сорбентов на основе хитина и хитозана уделяется большое внимание. В ряде случаев возникает необходимость придавать сорбентам магнитные свойства. В качестве магнитных составляющих чаще всего используют магнетит. Магнетит - магнитно-мягкий магнитный материал, что существенно ограничивает области его применения.

Для получения хитозансодержащих сферических сорбентов с магнитными свойствами сначала получают 3%-ный водный раствор хитозана и высокодисперсный феррит кобальта. Высокодисперсный феррит кобальта(II) был синтезирован нами совместным осаждением солей железа(III) и кобальта(II) в щелочной среде. Полученный осадок многократно промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, далее полученную суспензию феррита смешивали с раствором хитозана. В результате была получена суспензия феррита кобальта в хитозановом растворе. Содержание магнитного компонента в суспензии равно 2-10% масс. В конечном сухом сорбенте соотношение хитозан : феррит кобальта(II) варьируется в пределах от 1:1 до 1:5.

Сфероидизацию частиц феррита кобальта(II) в хитозановом растворе осуществляли впрыскиванием суспензии в среду, состоящую из двух несмешивающихся жидкостей. Верхний слой жидкостей представляет из себя керосин или другую алифатическую гидрофобная жидкость, а нижняя – смесь раствора щелочи (1,0 М), 50% этанола и 5 масс. % формалина. Проходя через верхний слой керосина капля суспензии приобретает сферическую форму. Сформировавшиеся частицы проникнув далее во второй водный слой, быстро приобретают устойчивость за счет уменьшения их растворимости в щелочной среде. Далее за счет формальдегида происходит сшивание молекул хитозана, что структурирует полученные сферические частицы и придают им необходимую прочность и пористость. После старения в течение 1-2 суток сферические частицы отделяют от маточного раствора, добавляют ацетон или этанол, выдерживают дополнительно еще 4-8 ч для замены интермицеллярной жидкости в частицах, отделяют от маточника фильтрацией и добавляют новую порцию ацетона или этанола. После выдерживания в течение 10-20 часов, сферические частицы отделяют от маточника, отфильтровывают и сушат при комнатной температуре.

В результате получают водостойкие пористые хитозановые сорбенты с магнитными свойствами. Полученные сферические частицы имеют следующие характеристики:

- Объем пор – 0,8-1,2 см³/г;
- Удельная поверхность – 120-210 м²/г.

Работа выполнена в рамках темы 15Т-1Д156 «Сорбенты, обладающие магнитными свойствами», финансируемой Государственным комитетом науки Республики Армения

ТОРФ-СОДЕРЖАЩИЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ СОРБЦИИ ИОНОВ НИКЕЛЯ(II)

С.А.Геворгян, С.С.Айрапетян, Л.С.Айрапетян, Г.П.Пирумян, А.Г.Хачатрян

*Ереванский государственный университет
Армения, 0025, Ереван, ул. А. Манукяна, 1.
E-mail: haysers@ysu.am*

Ионы тяжелых металлов часто присутствуют в промышленных сточных водах, и их выброс в окружающую среду является серьезной угрозой вследствие их острой токсичности.

Высокое содержание тяжелых металлов и радионуклидов в кислых стоках оказывает негативное влияние на биоразнообразие водной системы [1].

Среди физико-химических методов очистки сточных вод адсорбция является наиболее практичным методом. Это высокоэффективный метод, который может обеспечить очистку до любого требуемого уровня с использованием многостадийного процесса.

В последние годы в очистке воды большое внимание уделяется природным сорбентам или сорбентам, полученным на их основе.

Адсорбенты на основе торфа могут быть использованы для решения широкого круга задач, в частности, для удаления ионов тяжелых металлов из воды [2, 3].

Исследован сорбции ионов никеля(II) на торф-содержащем сорбенте в динамическом режиме. Образец торфа был взят из бассейна оз. Севан (вблизи г. Варденис Гегаркуникского марза РА). Образец сорбента был гранулирован с применением жидкого стекла.

В качестве объекта исследования был использован раствор шестиводного сульфата никеля с концентрацией 250 мг/л. Сорбционные свойства торфа были оценены методом ICP-MS. Для интерпретации экспериментальных данных были использованы модели Ленгмюра и Фрейндлиха.

Модель Ленгмюра более точно описывает полученные экспериментальные данные по сорбции никеля на торф-содержащем сорбенте, поэтому именно эта модель была взята для оценки максимальной сорбционной емкости сорбента.

Максимальная сорбционная емкость торф-содержащего сорбента составляет примерно 40 мг Ni(II) на 1 г сорбента.

Литература:

1. McLaughlin R.A., Bartholomeew, N. // Soil Science Society of America Journal, 2007, v. 71, p. 537.
2. Novoselova L. Yu., Sirotkina E. E. // Solid fuel chemistry, 2008, v.42, p.251.
3. Brown P. A., Gill S. A., Allen, S. J. // Water Research, 2000. v 34,p. 3907.

Работа выполнена в рамках темы 15T-ID156 «Сорбенты, обладающие магнитными свойствами», финансируемой Государственным комитетом науки Республики Армения

THE STRUCTURING OF POLYELECTROLITE FLOCCULANT ZETAG 9014 UNDER INFLUENCE OF ELECTROLYTES

L.S.Hayrapetyan, S.S.Hayrapetyan, G.P.Pirumyan, H.G.Khachatryan

Yerevan State University

For many years cationic polyacrylamide flocculants have been used in the sludge dewatering process. Optimizing the dewatered bio-solids is essential to maintain the sustainability and efficiency of the process. The water treatment chemicals including flocculants and coagulants were designed especially for the solid/liquid separation process in the industrial and municipal wastewater treatment sector.

By means of turbidimetry and Z-potential measurements physical and chemical properties of polyacrylamide cationic polyelectrolyte ZETAG 9014® were investigated influenced by changes in pH. The structure of the cationic polymer ZETAG 9014® under the influence of changes in pH of the medium was studied in an aqueous solution. Cationic polymer type ZETAG 9014® is structured under the influence of pH changes. A number of patterns of change in the particle size distribution and the emergence of new structural units, related to changes in Z-potential of the surface of particles of polyelectrolyte. The degree of decomposition of the polyelectrolyte molecules depends on the type of acid and alkali used. An aqueous solution of a polymer with concentration of 0.5 g/l. was prepared as the object for the studies. When changing the pH, changes in particle size and particle size distribution (PSD) have been observed. It is important to note that the type of pH modifying agent (in particular, acid) can also affect the polymer structuring process. As agents for pH changes NaOH, KOH, Ca(OH)₂, HN₄OH, HNO₃, HCl, H₃PO₄, H₂SO₄ have been used.

Cationic polyelectrolyte 9014 ZETAG is relatively more stable especially in alkaline media, and only when using calcium hydroxide some degradation of the polymer molecules occurs.

When using all types of alkalis an increase agglomerate size initial particles was observed. Decomposition of the base polymer particles is random and thus changes in Z - potential and its standard deviation are more moderate. Zero charge depends on the type of cation lowest pH at which the set of zero charge on the surface is observed using NH₄OH and highest value observed using Ca(OH)₂ and near the points of zero charge value, an increase in turbidity of the cationic polyelectrolyte ZETAG 9014 solution was indicated.

In acidic medium ZETAG 9014 molecules start to break down, and depending on the type of acid destruction of them have their own characteristics. Hydrochloric acid is more damaging, since the particle size of the polyelectrolyte reduced to 30.49 ± 13.82 nm with an intensity of 17.7%.

The smallest particle size obtained using nitric acid, which is 21.57 ± 2.09 nm with intensity of 9.6%. When using H₃PO₄- this value is 30.25 ± 2.22 nm with the intensity of 7.3%.

Reducing the Z-potential in the pH reduction also depends on the type of acid. Effect becomes an important change in the Z-potential on the particle size distribution, the size of the agglomerated particles, as well as processes de-agglomeration of these structures.

NANOCHEMISTRY AND SOL-GEL CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

Zub Yu.L.¹, Milyutin V.V.²

¹*Chuiko Institute of Surface Chemistry, NAS of Ukraine,
17 General Naumov Str., Kyiv 03680, Ukraine, yurii.zub@gmail.com*

²*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, RAS, Moscow, Russia*

Results of Slinyakova's team [1], dedicated to application of hydrolytic poly-condensation reaction of alcoxysilanes for producing functionalized xerogels, laid the foundation for the further development of sol-gel chemistry and technology for producing nanomaterials (see, for example, Voronkov [2], Chuiko [3], Strelko [4] and others). Since 1991 [5] sol-gel method was successful applied for one-pot production of materials containing a complexing layer [6].

Nowadays the hydrolytic poly-condensation reaction is widely using for synthesis of sorbents (including radioactive elements) by template method, for carrying complex-forming films on the magnetocontrollable particles and on surface of ceramic membranes etc. This approach makes it easy to obtain nanomaterials with a wide range of properties. Undoubtedly, the chemistry and technology of the sol-gel process in the coming years have large perspectives in the nearest future.

This report will consider the results obtained by our team in recent years on the application of the sol-gel method, and the relationship of these results with nanochemistry. Some of the data discussed in greater detail in the reports from the representatives of our team (eg., I. Melnyk, V. Tomina, V. Sliesarenko).

1. Slinyakova, I.B.; Denisova, T.I., Organosilicon-based adsorbents. Preparation, properties, application, Kiev: Naukova Dumka (1988).
2. Voronkov M.G. et al., Russ. Chem. Rev, 2913, 82(5), 449.
3. Chuiko A.A. et al., Inventor's certificates 164680 and 182719 of USSR, 19.08.64 and 09.06.66.
4. Selective adsorption and catalysis on active carbons and inorganic ion exchangers (Ed. Strelko V.V.), Naukova dumka, Kiev, 2008.
5. Yakubovich T. N., Zub Yu. L., Chuiko A.A. et al., // Heterog. Catal.: 7th Int. Symp., 29 September – 3 October 1991: Proc. – Bourgas, Bulgaria, 1991. – Part 1. – P. 551–556 and 567 – 571.
6. Innocenzi P., Zub Yu. L., Kessler V. G. Sol-Gel Methods for Materials Processing - Springer: Dordrecht. - 2008, 508 pp.

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКОСЛОЙНЫХ ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ, ФОРМИРУЕМЫХ НА ОСНОВЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГИБРИДОВ

Тарасюк Е.В.¹, Шилова О.А.², Ilkchyan A.T.³

¹ *ФГБОУ ВО Магнитогорский государственный технический университет
им. Г.И. Носова, gepod@inbox.ru*

² *Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН*

³ *Utah Valley University*

Проблема создания гибкой обмоточной электроизоляции для проводов малого сечения (~0,3–0,5 мм), обладающей при этом температуростойчивостью, химической и радиационной стойкостью до сих пор является актуальной и до конца нерешенной задачей. С целью улучшения показателей эластичности и электрической прочности были использованы разработанные гибридные золь-гель системы для получения электроизоляционных покрытий. Были исследованы и проанализированы физико-химические и электрофизические свойства стеклокерамических покрытий, полученных золь-гель методом на основе органо-неорганических гибридов, получаемых смешением золь на основе тетраэтоксисилана, легированных неорганическими соединениями, модифицированных добавками органических соединений и смешанных с оксидами тугоплавких металлов в качестве наполнителя. Введение малых количеств органических модификаторов позволило на 50-300 % повысить максимальную толщину получаемых из них стеклокерамических покрытий, при этом не ухудшив в 1,5-3 раза увеличив их эластичность. Этот прием в комплексе с применением дополнительных органосиликатных слоев позволил существенно улучшить электрофизические и механические свойства покрытий, и рекомендовать эти покрытия в качестве защитных электроизоляционных слоев для гибких обмоточных проводов малого диаметра, способных работать в экстремальных условиях АЭС [1].

[1] Пат. 2513377 РФ, Способ получения стеклокерамического электроизоляционного покрытия проводов /Ефимова Л.Н., Тарасюк Е.В., Хашковский С.В., Шилова О.А., Шорников Р.С./ заявл. 17.05.2012; опубл. 20.04.2014, Бюл. № 11.

«АКТИВНАЯ УПАКОВКА» С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА

Борисова Е.С., Коляда Л.Г., Тарасюк Е.В., Ефимова Ю.Ю.

*ФГБОУ ВО Магнитогорский государственный
технический университет им. Г.И. Носова, gepod@inbox.ru*

Новой областью развития упаковочной техники являются «активные упаковки». Для успешного функционирования «активной упаковки», замедления порчи продукта и продления срока его хранения необходимы специальная среда внутри упаковки. В последние годы существенно возрос интерес к изучению и получению наноразмерных частиц. Проведенные фундаментальные исследования показали, что наночастицы серебра обладают уникальными оптическими свойствами, обусловленными поверхностным плазмонным резонансом, высокоразвитой поверхностью, каталитической активностью и др. Одно из ценных свойств наносеребра - это выраженная биологическая антибактериальная активность. В работе исследованы условия синтеза золь наночастиц серебра при химическом восстановлении нитрата серебра глюкозой и поливиниловым спиртом.

Методами оптической спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, микрорентгеноспектрального анализа, синхронного термического анализа проведены физико-химические исследования синтезированных золь наночастиц серебра.

Методами электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа обнаружены наночастицы серебра. На спектре поглощения фиксируется выраженный максимум при длине волны 430 нм, что соответствует частицам серебра размерами до 50 нм. Влияние наночастиц серебра на срок хранения свежего молока исследовали на основе кислотности молока. Пробы свежего молока помещались в пластиковые контейнеры, на дно которых предварительно наносили золь наночастиц серебра. В пластиковом контейнере с покрытием, содержащим наночастицы серебра, кислотность молока нарастает медленнее, чем у контрольной пробы. Срок хранения молока увеличивается на 4 суток.

Авторский указатель

Участник	Страница	Участник	Страница
Агафонов А.В.	8, 58	Загребельный О.А.	29
Айрапетян Л.С.	88, 89	Зайцева И.Г.	34
Айрапетян С.С.	37, 88, 89	Захаров А.Г.	7
Александров А.В.	53	Здравков А.В.	26
Алексеева Т.Т.	46	Зулумян Н.О.	85, 86
Алферов В.А.	31	Кузнецова С.А.	49
Аникина Л.М.	47	Кузнецова Т.Ф.	40, 51, 56, 60
Антонян С.Б.	81	Кузьмина Н.П.	34, 35
Артемьева А.М.	47	Кукло Л.И.	32
Арутюнян Л.Р.	40	Курганский М.А.	79
Арутюнян Р.С.	40	Курзина И.А.	9
Афанасьев Д.А.	8	Лаврова Д.Г.	28
Афоница Е.Л.	28	Лебедева Е.В.	72
Бабкина Н.В.	46	Лебедева И.И.	33
Баграмян В.В.	84	Лебедева К.М.	50
Бадалян Г.	40	Лыга Р.И.	52
Бакланова Н.И.	27	Мкртчян А.Р.	88
Баранчиков А.Е.	24, 61	Молодык А.А.	34
Бегларян А.А.	85, 86	Мостовая У.Л.	50
Белянинова Т.В.	55	Мхитарян С.Б.	41
Борило Л.П.	9	Назаров В.В.	53
Борисова Е.С.	93	Недоступ А.И.	53
Ботвина Т.М.	55	Некрасова Н.А.	11
Буков Н.Н.	79	Павлишвили Т.И.	59

Бурмистрова Т.В.	28	Памадяла Н.В.	47
Вальцифер В.А.	33	Панова Г.Г.	47
Вардапетян С.М.	41	Парфенюк Е.В.	45
Вардересян А.З.	48, 80	Петров Н.Н.	79
Ведягин А.А.	22	Петрова И.В.	54
Виноградов А.В.	36, 67, 68, 69	Петросян В.А.	48, 80
Виноградов В.В.	70, 71, 74, 78	Пирумян Г.П.	89
Виноградов Владимир	77	Полубояринова К.К.	53
Волкова А.В.	25	Понаморева О.Н.	28, 31
Володина К.В.	70	Прозорович В.Г.	51, 56, 60
Воронова М. И.	7	Прокип В.Э.	27
Гаврилова Н.Н.	53	Румянцев Е.В.	21, 23
Галкина О.Л.	8	Рыбин В.А.	27
Гашигуллин Р.А.	34	Рыжков Н.В.	35
Геворгян С.А.	88, 89	Савка Ю.Д.	60
Герасимова Т.В.	8, 44, 58	Сайфутдинова М.В.	52
Голикова Е.В.	25	Саргсян А.А.	84
Гомза Ю.П.	65	Сарксян А.О.	40
Гончаренко А.А.	21, 23	Сарксян О.А.	40
Горбунова М.А.	26	Сафонова Л.П.	44
Горевая Д.В.	87	Севастьянов В.Г.	76
Гребенюк Д.И.	35	Селюнина Л.А.	55
Гришина Е.П.	8	Симоненко Е.П.	76
Губанова Н.Н.	24, 29	Симоненко Н.П.	76
Губарев Ю.А.	45	Слижов Ю.Г.	9
Гукасян П.С.	82	Слипченко В.В.	54
Давтян С.П.	17	Сталюгин В.В.	62

Давыдова О.И.	8	Суров О.В.	7
Долинина Е.С.	45	Тарасюк Е.В.	65, 92, 93
Дроздов А.С.	71, 78	Терзян А.М.	86
Еремеева Е.А.	69	Тимин А.С.	21, 23
Ермакова Л.Э.	25	Толстой В.П.	32
Ефимова Л.Н.	54	Тоноян А.О.	17, 48, 80
Ефимова Ю.Ю.	93	Торлопов М.А.	42, 66, 72
Иванец А.И.	51, 56, 60	Тутунджян А.А.	59
Иванов В.К.	9, 24	Тютюков Н.А.	67
Иванов К.В.	8	Уткин А.В.	27
Иванова А.Г.	29	Фурасова Александра	77
Исаакян А.Р.	85, 86	Халипова О.С.	49
Исаева Д.А.	7	Хамова Т.В.	47, 61
Камалян О.А.	41	Хачатрян А.Г.	37, 88, 89
Камалян Т.О.	41	Хаширова С.Ю.	23
Каманина О.А.	28	Химич Н.Н.	26
Канделаки Г.И.	50	Цветков Н.В.	72
Кацошвили Л.Л.	51, 56	Цебриенко Т.В.	46
Кетян А.Г.	48, 80	Церцвадзе Г.И.	59
Клименко Н.С.	65	Цымбаренко Д.М.	34, 35
Коваль Т.В.	79	Шабанова Э.М.	71
Ковальчук И.А.	15	Шаповалова О.Е.	74
Козик В.В.	9, 49	Шилова О.А.	29, 47, 52, 54, 61, 65, 92
Козлитин Е.А.	11	Шмуклер Л.Э.	44
Колчина Н.В.	68	Яковлев А.В.	36, 67
Коляда Л.Г.	93	Яровая О.В.	50, 87
Копица Г.П.	24, 47, 61	Яценко Л.Н.	46

Author Index

Participant	Page	Participant	Page
Baten'kin M.A.	6	Nedelec J.-M.	5, 39
Bauman M.	63	Nowakowska M.	38
Beglaryan H.A.	83	Pązik R.	38, 39
Bershtein V.A.	48	Petrova I.V.	6
Chupakhin O.N.	10	Pirumyan G.P.	90
Efimova L.N.	6	Polido Legaria, Elizabeth	13
Fainleb A.M.	48	Polishchuk A.I.	57
Glebova I.B.	6	Poźniak B.	38
Gomes S.	5	Prozorovich V.G.	64
Grigoryan G.L.	83	Renaudin G.	5
Guillaume R.	39	Rogacki K.	38
Gusakova K.G.	48	Rumyantsev E.V.	75
Hayrapetyan L.S.	90	Ryzhov V.A.	48
Hayrapetyan S.S.	90	Samouchos Michail	13
Ilikchyan A.T.	92	Seisenbaeva Gulaim	12, 13
Ivanenko M.V.	10	Shadrina E.V.	10
Ivanets A.I.	64	Shilova O.A.	6
Kessler Vadim	12, 13	Sliesarenko V.	63
Khachatryan H.G.	90	Sobierajska P.	39
Khamova T.V.	6	Solomonov A.V.	75
Khonina T.G.	10, 57	Stolyarchuk N.V.	64
Khristova Tetiana	20	Tikhomirov M,	38
Kirienko D.A.	48	Tohidi S.H.	83
Kouznetsova T.F.	64	Tomina V.	63, 64
Krasil'nikova L.N.	6	Tsvetkova I.N.	6

Kruchinina I.Yu.	6	Vaclavikova M.	16
Ladilina E.Yu.	6	Vichery C.	5
Larchenko E.Y.	10	Vinogradov Alexander	14
Lavrenyuk N.S.	48	Vinogradov Vladimir	14
Lobnik A.	63	Vlasov D.Yu.	6
Lyubova T.S,	6	Wiglusz R.	38, 39
Małecka M.	38	Yakushev P.N.	48
Marędziak M.	38	Zachanowicz E.	38
Marfin Yu.S.	75	Zawisza K.	39
Marycz K.	38	Zelenskaya M.S.	6
Melnyk I.V.	16, 64	Zięcina A.	38
Miller J.	38	Zilberberg N.V.	57
Milyutin V.V.	91	Zub Yu.	16, 63, 64, 91

