

ISSN 0044—4618

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

ТОМ 97

ВЫПУСК 4

АПРЕЛЬ

2024



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Прикладная химия — фармации

<i>Швец А. А., Сумцов М. А.</i> Влияние конфигурации системы ввода на результаты испытаний методом парофазной газовой хроматографии (сравнительное исследование)	268
<i>Иванютина Н. Л., Довбыш С. И., Ножко В. В., Эльберт Е. В., Волкова Р. А.</i> Оценка устойчивости методики электрофореза в полиакриламидном геле с натрия додецилсульфатом при определении молекулярной массы белков на модели интерферона альфа-2b	277
<i>Костыро Я. А.</i> Изучение процесса гелеобразования при масштабировании технологии получения лекарственной формы «Агсулар® гель 1.5%»	287

Органический синтез и технология органических производств

<i>Озерский А. В., Отнельченко В. В., Никитин А. В., Фокин И. Г., Арутюнов В. С., Манохин С. С., Неласов И. В., Колобов Ю. Р., Седов И. В.</i> Влияние состава окислителя на матричную конверсию пропан-бутановой смеси и деградацию фехралевой матрицы.	294
<i>Косулина Т. П., Гребенкина А. В., Цокур О. С., Герасименко Е. О.</i> Органические вещества в составе отработанных диатомитовых фильтровальных порошков процесса рафинации подсолнечного масла и их применение	309

Катализ

<i>Панин А. А., Обухова Т. К., Ежова Н. Н., Колесниченко Н. В.</i> Влияние состава сырья и давления на выход C ₂ -углеводородов в окислительной конверсии метана	317
--	-----

Высокомолекулярные соединения и материалы на их основе

<i>Богданова Ю. Г., Должикова В. Д.</i> Метод измерения краевых углов в оптимизации выбора полимеров при создании функциональных материалов (обзор).	323
<i>Диденко А. Л., Камалов А. М., Шишов М. А., Смирнова Н. В., Колбе К. А., Нестерова А. С., Ваганов Г. В., Юдин В. Е., Кудрявцев В. В.</i> Получение пористых электропроводящих композитов на основе сополиуретанимидов и наночастиц графена для клеточных технологий	335
<i>Бабунова М. В., Салихов Р. Б., Терезулов Т. Б., Муллагалиев И. Н., Салихов Т. Р., Сафаргалин И. Н., Остальцова А. Д.</i> Нанокompозитные тонкопленочные материалы на основе полисахаридов и наночастиц иодида серебра для использования в сенсорных устройствах	347

Неорганический синтез и технология неорганических производств

<i>Бердников Р. А., Хименко Л. Л., Котельников С. А., Исаев О. Ю.</i> Модифицирование терморасширенного графита оксидами металлов и оксидом кремния	354
--	-----

**ВЛИЯНИЕ КОНФИГУРАЦИИ СИСТЕМЫ ВВОДА
НА РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ
МЕТОДОМ ПАРОФАЗНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ
(СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ)**

© А. А. Швець, М. А. Сумцов*

Федеральное государственное бюджетное учреждение
«Научный центр экспертизы средств медицинского применения»
Министерства здравоохранения Российской Федерации,
127051, г. Москва, Петровский б-р, д. 8, стр. 2
* E-mail: sumtsov@expmed.ru

Поступила в Редакцию 26 июня 2024 г.
После доработки 12 сентября 2024 г.
Принята к публикации 16 сентября 2024 г.

РЕЗЮМЕ

Введение. Контроль содержания остаточных органических растворителей может быть осуществлен с применением статической парофазной газовой хроматографии. Испытательные лаборатории, проводящие испытания таким методом, оснащены различным по устройству оборудованием, в том числе системами ввода. В методическом описании проведения анализа, как правило, содержится указание только на те параметры, которые могут быть реализованы на любых системах ввода, детальное описание анализа на разных системах ввода не приводится. Таким образом, вопрос взаимозаменяемости парофазных систем ввода является открытым для специалистов, применяющих в своей деятельности метод статической парофазной газовой хроматографии. **Цель.** Оценка взаимозаменяемости систем ввода для статической парофазной газовой хроматографии в задачах по определению содержания остаточных органических растворителей. **Материалы и методы.** Для проведения исследований использовались статические парофазные системы ввода, различающиеся способом введения, материалом проводящих линий и устройством пневматической системы (модели G1888 и 7697A компании Agilent, модель HT2000H компании HTA). Остаточные органические растворители определяли методом газовой хроматографии с использованием пламенно-ионизационного детектора. В качестве растворителей проб были выбраны диметилсульфоксид (ДМСО) и вода деионизированная. В качестве определяемых аналитов использовались стандартные образцы: уксусная кислота ледяная, триэтиламин и N,N-диметилформамид. Концентрация определяемых компонентов была выбрана с учетом их предельно допустимого содержания в 0.1 г определяемого образца. **Результаты.** Проведена оценка соответствия формы хроматографических пиков, линейности, воспроизводимости и сходимости методики следующим критериям: фактор симметрии пика — 0.8–1.8, значение коэффициента корреляции — $r^2 \geq 0.99$, относительное стандартное отклонение площадей пиков — не более 10%, степень извлечения — 85–115% при использовании различных типов статических парофазных пробоотборников. При использовании в качестве растворителя ДМСО влияния различных типов пробоотборников на форму пиков выявлено не было. Во всех случаях фактор симметрии пиков не выходил за пределы

диапазона значений 0.8–1.8. При использовании в качестве растворителя воды фактор симметрии пика уксусной кислоты составил 4.15 в случае Agilent 7697A и 4.89 для Agilent G1888, при использовании пробоотборника HTA HT2000H — 1.70. Фактор симметрии пиков триэтиламина и *N,N*-диметилформамида не выходил за пределы диапазона 0.8–1.8 при любом типе пробоотборников. Наблюдалось нарушение линейности при использовании пробоотборника HTA HT2000H в случае определения *N,N*-диметилформамида (ДМСО, вода) и уксусной кислоты (вода). При использовании Agilent 7697A линейность соблюдалась для всех растворов, а в случае Agilent G1888 нарушение наблюдалось только для *N,N*-диметилформамида и уксусной кислоты в водных растворах. При оценке прецизионности при использовании Agilent G1888 для *N,N*-диметилформамида в растворах с использованием ДМСО и Agilent 7697A для уксусной кислоты в водных растворах наблюдался значительный разброс данных, линейность средних значений сохранялась. Практически все полученные значения отклонения результатов между двумя экспериментами (оценка извлечения из двух растворов остаточного органического растворителя, приготовленных в одинаковой концентрации) попали в ожидаемую область $\pm 15\%$. Выпадение значений фиксировалось в тех же случаях, когда наблюдался большой разброс площадей пиков и нарушалась линейная зависимость, а именно в случае раствора уксусной кислоты в воде при использовании пробоотборников HTA HT2000H и Agilent G1888 и растворов *N,N*-диметилформамида в ДМСО и воде при использовании пробоотборника HTA HT2000H. **Выводы.** Для образцов состава определяемый компонент/растворитель: триэтиламин/диметилсульфоксид, триэтиламин/вода и уксусная кислота/диметилсульфоксид — парофазные пробоотборники оказались взаимозаменяемыми, а для образцов состава *N,N*-диметилформамид/диметилсульфоксид, *N,N*-диметилформамид/вода и уксусная кислота/вода разница в конфигурации пробоотборников оказала значительное влияние на равновесие в системе, подтвердив неэквивалентность приборов. Продемонстрировано, что параметры воспроизводимости и сходимости методики зависят от типа используемого парофазного пробоотборника, и в случае сложных по составу растворов может возникнуть необходимость исследования робастности с использованием нескольких типов систем ввода паровой фазы. Улучшение линейности отклика и прецизионности площадей пиков наблюдается в следующем ряду систем ввода: отбор и ввод пробы с помощью шприца → отбор пробы с помощью петли, металлическая линия переноса → отбор пробы с помощью петли, кварцевая линия переноса, контроль давления во флаконе.

Ключевые слова: статическая парофазная, газовая хроматография; ГХ; *headspace*; органические растворители; остаточные органические растворители; контроль качества лекарственных средств; система ввода

DOI: 10.31857/S0044461824040017; EDN: FOSJED

Для цитирования: Швець А.А., Сумцов М.А. Влияние конфигурации системы ввода на результаты испытаний методом парофазной газовой хроматографии (сравнительное исследование) // Журнал прикладной химии. 2024. Т. 97. № 4. С. 268–276. <https://doi.org/10.31857/S0044461824040017>

Введение

Органические растворители, используемые при производстве лекарственных средств, могут загрязнять конечный продукт, что представляет потенциальную опасность для здоровья пациентов. Контроль качества лекарственных средств по этому показателю проводят согласно рекомендациям раздела «Остаточные органические растворители»¹ нормативной документации. Разработка и валидация методик определения остаточных органических растворителей

осуществляется производителем в соответствии с указаниями фармакопейных статей² [1].

При выборе метода извлечения летучих компонентов производители лекарственных средств все чаще отдают предпочтение такому способу введения пробы,

¹ ОФС.1.1.0008. Остаточные органические растворители. Государственная фармакопея Российской Федерации. XV изд. 2023.

2.4.24. Identification and control of residual solvents. European Pharmacopoeia. 11.0. Strasbourg: EDQM; 2020.

² ОФС.1.1.0008. Остаточные органические растворители. Государственная фармакопея Российской Федерации. XV изд. 2023.

ОФС 2.3.2.0. Остаточные органические растворители. Фармакопея Евразийского экономического союза. 2020.

ОФС 2.1.4.19. Идентификация и контроль остаточных растворителей. Фармакопея Евразийского экономического союза. 2020.

2.4.24. Identification and control of residual solvents. European Pharmacopoeia. 11.0. Strasbourg: EDQM; 2020.

<467> Residual solvents. United States Pharmacopoeia. USP-NF. Rockville, MD; 2024.

как статическая парофазная экстракция (headspace). Среди преимуществ такого способа можно выделить [2, 3]:

- совместимость практически с любой матрицей;
- значительное упрощение пробоподготовки, в том числе сокращение количества разведений;
- сокращение мешающего влияния растворителя за счет его введения в колонку в меньшем количестве;
- снижение загрязнения инжектора, колонки и детектора из-за введения более чистой паровой фазы;
- высокая чувствительность.

В подавляющем количестве методик, включенных в нормативную документацию на поступающие на регистрацию фармацевтические субстанции и лекарственные препараты, как правило, указаны только те хроматографические параметры анализа, которые являются критичными, универсальными и могут быть реализованы на любом оборудовании (температура уравнивания флакона, температура петли или шприца, время уравнивания, объем вводимой пробы, объем флаконов, газ-носитель). Между тем, наш опыт проведения экспертизы позволяет утверждать, что на ход проведения испытания могут также оказывать влияние параметры хроматографической системы, связанные с устройством узла ввода газобразной пробы, которые обычно не указываются в нормативной документации.

В испытательных лабораториях газовые хроматографы могут комплектоваться пробоотборниками различных типов, пригодных для валидации и дальнейшего воспроизведения методики. При этом, как правило, их взаимозаменяемость может быть определена путем оценки устойчивости (робастности) аналитической методики.

При валидации такой характеристики, как «робастность», ГФ РФ не вводит четких критериев критического характера изменений.¹ Это означает, что, имея в распоряжении только один тип оборудования, производитель может отказаться от исследования робастности на нескольких типах систем и обобщить вывод о воспроизводимости методики независимо от приборного обеспечения.

Цель работы — оценить влияние типа парофазного пробоотборника на параметры воспроизводимости и сходимости методики определения остаточных растворителей методом газовой хроматографии, а также необходимость оценки робастности методики при использовании систем ввода паровой фазы различных типов.

Материалы и методы

Работа проводилась с использованием следующего оборудования и материалов:

— газовый хроматограф Agilent 7890A, оснащенный пламенно-ионизационным детектором и парофазным пробоотборником Agilent G1888 (Agilent Technologies);

— газовый хроматограф Agilent 7890A, оснащенный пламенно-ионизационным детектором и парофазным пробоотборником Agilent 7697A (Agilent Technologies);

— газовый хроматограф Маэстро 7820 («ИНТЕРЛАБ»), оснащенный пламенно-ионизационным детектором и парофазным пробоотборником НТА НТ2000Н (НТА);

— весы лабораторные электронные XPR205/A (Mettler Toledo);

— установка для получения воды очищенной Milli-Q IQ 7005 (Millipore);

— капиллярная колонка для газовой хроматографии 100% полиэтиленгликоль, DB-WAX, длиной 30 м, диаметром 0.53 мм, с толщиной слоя неподвижной фазы 1.00 мкм (Agilent Technologies, кат. № 125-7032);

— капиллярная колонка для газовой хроматографии 100% диметилполисилоксан, DB-1, длиной 30 м, диаметром 0.53 мм, с толщиной слоя неподвижной фазы 3.00 мкм (Agilent Technologies, кат. № 125-1034).

Парофазные пробоотборники Agilent моделей 7697A и G1888 имеют схожую конструкцию и способ введения паровой фазы. Отбор пробы осуществляется зондом, прокалывающим септу крышки и нагнетающим давление во флакон путем подачи газа-носителя. Далее происходит перенос пробы из флакона в подогреваемую петлю фиксированного объема. После поворота шестиходового клапана проба попадает по линии переноса в инжектор газового хроматографа. Принципиальным различием моделей 7697A и G1888 является использование в первой модели усовершенствованной пневматики, полностью инертной кварцевой линии переноса, установленной в инжектор (через септу в лайнер). Так, в модели пробоотборника предыдущего поколения G1888 сброс давления из флакона происходит за счет открытого выхода петли на атмосферу. А в модели 7697A реализовано встроенное электронное пневматическое управление, позволяющее контролировать конечное давление, поддерживаемое в петле во время ее заполнения. В данной модели для устранения эффектов, связанных с колебанием атмосферного давления,

¹ ОФС.1.1.0012. Валидация аналитических методик. Государственная фармакопея Российской Федерации. XV изд. 2023.

используется активный контроль противодавления, что может способствовать получению более воспроизводимых результатов по сравнению с моделями, в которых предусмотрен только пассивный контроль противодавления при заполнении петли.¹

В отличие от парофазных пробоотборников Agilent 7697A и G1888 в НТА HT2000H ввод пробы осуществляется при помощи нагретого комбинированного (стекло + металл) газоплотного шприца с переменным объемом. Данный способ ввода пробы не предполагает проведения сложных операций, таких как создание давления во флаконе, переключение клапана, заполнение петли и использование подогреваемой линии переноса.

При подборе значений хроматографических параметров и параметров Headspace руководствовались физико-химическими свойствами определяемых компонентов и рекомендациями производителя используемого хроматографического оборудования,² гарантирующими получение эффективной, селективной и воспроизводимой хроматографической картины (табл. 1, 2).

В качестве растворителей проб были выбраны диметилсульфоксид (ДМСО) (ACS reagent, $\geq 99.9\%$, Sigma-Aldrich, кат. № 317275) и вода деионизированная, очищенная на установке Milli-Q IQ. Опыт работы с нормативной документацией фармацевтических производителей показал, что оба этих варианта использовались в методиках определения остаточных органических растворителей. Выбор ДМСО согласуется с рекомендациями Фармакопеи США для данного способа ввода при анализе водорастворимых и нерастворимых в воде образцов,³ являясь, с учетом основных закономерностей статической парофазной экстракции [4], приемлемым, по способности установления фазового равновесия, вариантом растворителя. Вода была выбрана в качестве

Таблица 1

Параметры режима работы газового хроматографа

Параметр	Значение
Колонка	DB-WAX, 30 м × 0.530 мм, 1.00 мкм
Линейная скорость газаносителя, см·с ⁻¹ (азот)	34
Коэффициент деления потока газаносителя	1:10
Программа термостатирования колонки	40°C, 5 мин, до 230°C со скоростью 10 град·мин ⁻¹ , выдержка 7 мин
Температура детектора	300
Поток воздуха, мл·мин ⁻¹	300
Поток водорода, мл·мин ⁻¹	30
Поток поддувочного газа, мл·мин ⁻¹ (азот)	25
Температура инжектора	250

растворителя в рамках моделирования специальных условий потенциально низкой повторяемости результатов — при хроматографировании водных растворов должны наблюдаться негативные эффекты (например, сольватация), связанные с нарушением равновесия в системе, где все компоненты очень хорошо растворимы в растворителе, и их доля в паровой фазе мала.

В качестве определяемых компонентов использовали стандартные образцы: уксусную кислоту ледяную (for analysis, ACS, ISO, BioChemica, $\geq 99.7\%$, PanReac AppliChem, кат. № 131008), триэтиламин (for synthesis, $\geq 99.0\%$, Merck, кат. № 8083521000) и N,N-диметилформамид (HPLC Grade, $\geq 99.9\%$, Concord Technology, кат. № 8059LC2500). Данные органические растворители были выбраны в связи с тем, что некоторыми нормативными документами предусмотрены процедуры определения их в паровой фазе. Указанные вещества являются полярными, имеют высокую температуру кипения (кроме триэтиламина) и способны адсорбироваться в системе, что может приводить к трудновываемым систематическим погрешностям. Согласно Фармакопее США,⁴

¹ System parameter and performance comparison between Agilent 7697A and Agilent G1888 headspace samplers for USP <467>. Agilent Technologies. 2014; 5991-5182EN.

² Firor R. L. Optimizing vial pressurization parameters for the analysis of USP <467> Residual solvents using the 7697A headspace sampler. Agilent Technologies. 2011; 5990-9106EN.

³ GC column solvent retention table. Agilent Technologies. 2014; 5991-5017EN.

⁴ Jones S. Head in the right direction with headspace analysis. Method development, method optimization, and troubleshooting. Agilent Technologies. 2020; DE.4178703704.

⁵ <467> Residual solvents. United States Pharmacopeia. USP-NF. Rockville, MD; 2024.

⁴ Там же.

Таблица 2
Параметры режима работы статических парофазных пробоотборников

Рабочие параметры	Значение
Время уравнивания, мин	30
Температура уравнивания флаконов, °С	150
Температура петли/шприца, °С	150
Температура линии переноса (если предусмотрено), °С	170
Газ-носитель	Азот
Объем пробы, мл	1.0
Объем флаконов, мл	20
Время хроматографического цикла, мин	55
Особые рабочие параметры	
Agilent 7697A	
Длительность ввода, мин	0.2
Режим заполнения флакона	Поток к давлению
Давление заполнения, psi	15
Время уравнивания давления, мин	0.25
Конечное давление петли, psi	5
Скорость программирования петли, psi·мин ⁻¹	20
Время уравнивания петли, мин	0.05
Agilent G1888	
Длительность ввода, мин	0.2
Режим заполнения флакона	Постоянный объем
Давление во флаконе, psi	15
Время заполнения петли, мин	0.2
Время нагнетания давления во флаконе, мин	0.25
Время уравнивания петли, мин	0.05
Давление газа-носителя, psi	5
HTA HT2000H	
Длительность ввода, мин	0.1
Тип метода	Постоянный режим
Количество циклов обогащения	1
Задержка уравнивания, с	3
Скорость отбора пробы, мл·мин ⁻¹	30
Объем шприца, мл	2.5
Скорость ввода пробы, мл·мин ⁻¹	30
Ожидание перед вводом, с	3
Ожидание после ввода, с	3

Таблица 3

Количество определяемых органических растворителей, помещенных во флакон Headspace, при проведении эксперимента

Определяемый компонент	Концентрация. Уровень 1 (мг/флакон)	Концентрация. Уровень 2 (мг/флакон)	Концентрация. Уровень 3 (мг/флакон)	Уровень 2. 2-я повторность (мг/флакон)	Растворитель
Триэтиламин	0.250	0.501	0.601	0.501	Диметилсульфоксид
Уксусная кислота	0.252	0.503	0.604	0.504	
N,N-Диметилформамид	0.045	0.090	0.107	0.085	
Триэтиламин	0.250	0.500	0.600	0.501	Вода
Уксусная кислота	0.252	0.504	0.605	0.501	
N,N-Диметилформамид	0.044	0.089	0.107	0.087	

Примечание. Размерность «мг/флакон» указана с учетом помещения во флакон Headspace общим объемом 20 мл анализируемого раствора остаточного растворителя в количестве 5 мл.

для данных компонентов рекомендуется способ ввода в испаритель в виде жидкой пробы.

Концентрации были подобраны в соответствии с фармакопейными требованиями¹ исходя из предельно допустимого содержания уксусной кислоты, триэтиламина и N,N-диметилформамида, равного 5000, 5000 и 880 ppm соответственно (относительно массы контролируемой пробы, равной 100 мг) (табл. 3).

Обсуждение результатов

По результатам сбора хроматографических данных были выделены параметры, позволяющие оценить сходства и различия используемых типов проб-отборников. Для оценки формы пиков и линейности методики были выбраны критерии в соответствии с рекомендациями ведущих фармакопей:² «фактор

симметрии пика — от 0.8 до 1.8» (определен по хроматограмме раствора с концентрацией «Уровень 2») и «значение коэффициента корреляции при определении линейной зависимости — $r^2 \geq 0.99$ (рассчитан по 6 последовательным вводам для растворов каждой концентрации)» соответственно.

Для оценки воспроизводимости и сходимости были выбраны критерии на основании наиболее часто встречающихся требований к пригодности хроматографической системы, зафиксированных в нормативных документах производителей лекарственных средств по показателю «Остаточные органические растворители»: «относительное стандартное отклонение площадей пиков — не более 10%» (рассчитано по 6 вводам для растворов с концентрацией «Уровень 2») и «степень извлечения одного раствора органического растворителя относительно другого раствора того же растворителя, приготовленного в той же концентрации, — от 85 до 115%» (рассчитано по средним значениям площадей пиков 1-й и 2-й повторностей для растворов с концентрацией «Уровень 2»).

¹ ОФС.1.1.0008. Остаточные органические растворители. Государственная фармакопея Российской Федерации. XV изд. 2023.

2.4.24. Identification and control of residual solvents. European Pharmacopoeia. 11.0. Strasbourg: EDQM; 2020.

ОФС 2.3.2.0. Остаточные органические растворители. Фармакопея Евразийского экономического союза. 2020.

ОФС 2.1.4.19. Идентификация и контроль остаточных растворителей. Фармакопея Евразийского экономического союза. 2020.

2.4.24. Identification and control of residual solvents. European Pharmacopoeia. 11.0. Strasbourg: EDQM; 2020.

² ОФС.1.1.0012. Валидация аналитических методик. Государственная фармакопея Российской Федерации. XV изд. 2023.

ОФС 2.1.2.36. Хроматографические методы разделения. Фармакопея Евразийского экономического союза. 2020.

ОФС.1.2.1.2.0001. Хроматография. Государственная фармакопея Российской Федерации. XV изд. 2023.

<621> Chromatography. United States Pharmacopoeia. USP-NF. Rockville, MD; 2024.

2.4.46. Chromatographic separation techniques. European Pharmacopoeia. 11.3. Strasbourg: EDQM; 2024.

ОФС 2.1.2.36. Хроматографические методы разделения. Фармакопея Евразийского экономического союза. 2020.

2.4.46. Chromatographic separation techniques. European Pharmacopoeia. 11.3. Strasbourg: EDQM; 2024.

ОФС 2.1.2.36. Хроматографические методы разделения. Фармакопея Евразийского экономического союза. 2020.

При использовании в качестве растворителя ДМСО влияния различных типов пробоотборников на форму пиков выявлено не было. Во всех вариантах фактор симметрии пиков не выходил за пределы диапазона значений 0.8–1.8 (табл. 4). При использовании в качестве растворителя воды факторы симметрии пика уксусной кислоты составляли 4.15 в случае Agilent 7697A, 4.89 — Agilent G1888, 1.70 — при использовании пробоотборника НТА НТ2000Н (табл. 4). Значительно лучшая симметрия в последнем случае, очевидно, является следствием отсутствия линии переноса. Фактор симметрии пиков триэтиламина и N,N-диметилформамида находился в пределах значений 0.8–1.8 при использовании пробоотборника любой модели (табл. 4). Следует отметить, что использование более современной модели Agilent 7697A не позволило достичь значительных улучшений формы пиков.

Наблюдалось нарушение линейности при использовании пробоотборника НТА НТ2000Н в случае определения N,N-диметилформамида (ДМСО, вода) и уксусной кислоты (вода) (табл. 4). Полученные ре-

зультаты согласовывались с данными, полученными в процессе оценки прецизионности (табл. 4). Это может свидетельствовать о том, что нарушение линейности было связано с большим разбросом получаемых данных, возникающим вследствие накопления в пробоотборнике органического растворителя и переноса его на последующие циклы хроматографирования.

При использовании Agilent 7697A линейность соблюдалась для всех растворов, а в случае Agilent G1888 нарушение наблюдалось только для N,N-диметилформамида и уксусной кислоты в водных растворах (табл. 4). Однако при оценке прецизионности при использовании Agilent G1888 для анализа N,N-диметилформамида в ДМСО и Agilent 7697A для анализа водного раствора уксусной кислоты наблюдался значительный разброс данных (табл. 4), среднее значение для каждого уровня калибровки при этом обеспечивало соблюдение линейности.

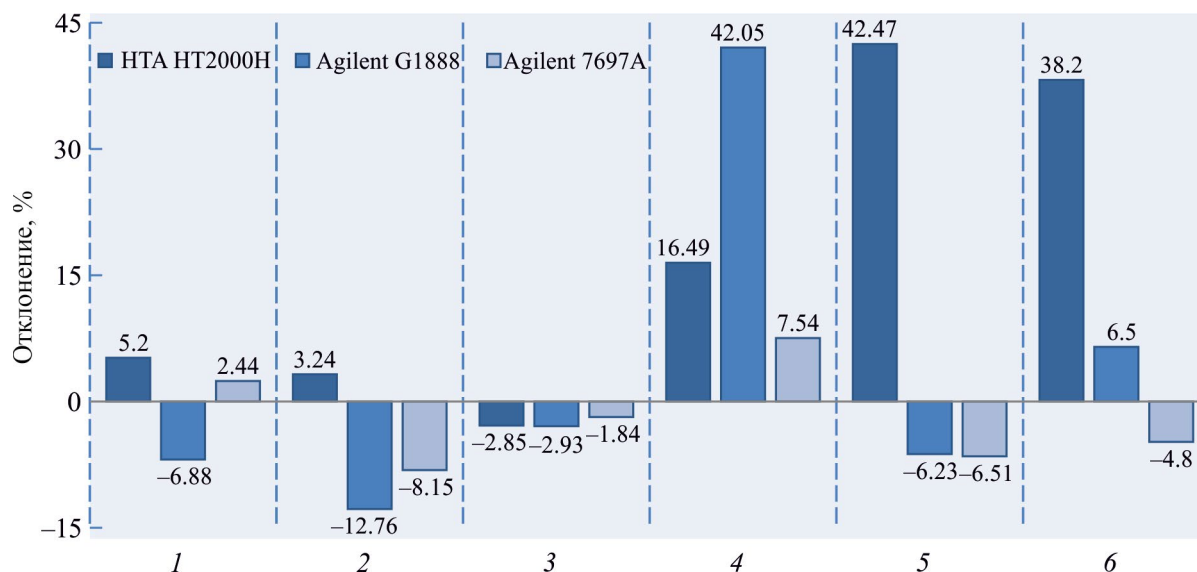
В рамках проведения сравнительных исследований пробоотборников также было рассчитано отклонение результатов между двумя экспериментами (оценка извлечения из двух растворов остаточного

Таблица 4

Критерии оценки воспроизводимости и сходимости результатов методики определения содержания остаточных органических растворителей

Критерий	Определяемый компонент	НТА НТ2000Н	Agilent G1888	Agilent 7697A	Растворитель	
Фактор симметрии пика	Триэтиламин	1.03	1.01	1.02	Диметилсульфоксид	
	Уксусная кислота	1.01	1.01	1.01		
	N,N-Диметилформамид	1.00	0.95	1.02		
	Коэффициент корреляции кривой (r^2) зависимости площади пиков органических растворителей от их концентрации в растворе	Триэтиламин	1.03	1.15	1.06	Вода
		Уксусная кислота	1.70	4.89	4.15	
		N,N-Диметилформамид	1.04	1.50	1.43	
Относительное стандартное отклонение (%) площади пиков	Триэтиламин	0.9969	0.9987	0.9983	Диметилсульфоксид	
	Уксусная кислота	0.9998	0.9995	0.9999		
	N,N-Диметилформамид	—	0.9945	0.9984		
	Относительное стандартное отклонение (%) площади пиков	Триэтиламин	0.9988	0.9994	0.9926	Вода
		Уксусная кислота	—	—	0.9948	
		N,N-Диметилформамид	—	—	0.9995	
Относительное стандартное отклонение (%) площади пиков	Триэтиламин	4.8	2.6	0.4	Диметилсульфоксид	
	Уксусная кислота	4.5	2.7	3.1		
	N,N-Диметилформамид	37.0	18.7	4.2		
	Относительное стандартное отклонение (%) площади пиков	Триэтиламин	4.9	4.6	1.9	Вода
		Уксусная кислота	79.5	22.9	21.1	
		N,N-Диметилформамид	85.8	22.4	4.9	

Примечание. «—» — линейная зависимость не наблюдалась.



Отклонение при оценке извлечения из двух растворов остаточного органического растворителя, приготовленных в одинаковой концентрации.

1 — раствор триэтиламина в диметилсульфоксиде, 2 — раствор триэтиламина в воде, 3 — раствор уксусной кислоты в диметилсульфоксиде, 4 — раствор уксусной кислоты в воде, 5 — раствор N,N-диметилформамида в диметилсульфоксиде, 6 — раствор N,N-диметилформамида в воде.

органического растворителя, приготовленных в одинаковой концентрации). Практически все полученные значения попали в ожидаемую область $\pm 15\%$ (см. рисунок). Выпадение значений фиксировалось в тех же случаях, когда наблюдался большой разброс площадей пиков и нарушалась линейная зависимость, а именно в случае водного раствора уксусной кислоты при использовании пробоотборников HTA NT2000H и Agilent G1888 и растворов N,N-диметилформамида в ДМСО и воде при использовании пробоотборника HTA NT2000H.

Таким образом, установлено, что в ряде случаев парофазные пробоотборники различной конфигурации являются взаимозаменяемыми, не оказывая значимого влияния на результат. При этом установлено, что

линейность отклика и прецизионность вводов улучшается в ряду пробоотборников HTA NT2000H → Agilent G1888 → Agilent 7697A, демонстрируя влияние степени контроля давления во флаконе и контуре на получаемые результаты (табл. 5). Однако способ ввода пробы и особенности устройства оборудования становятся особенно значимыми в случаях определения компонентов с высокой температурой кипения или аминов в воде, делая их использование практически безальтернативными. Например, в случае водного раствора N,N-диметилформамида, когда значительные различия температур кипения растворителя и определяемого вещества влияют на достижение равновесия в системе, или в случае раствора N,N-диметилформамида в диметилсульфок-

Таблица 5

Соответствие полученных результатов заявленным критическим параметрам методики анализа

Определяемый компонент	Растворитель	Пробоотборник		
		HTA NT2000H	Agilent G1888	Agilent 7697A
Триэтиламин	Диметилсульфоксид	Соответствует	Соответствует	Соответствует
Уксусная кислота		Соответствует	Соответствует	Соответствует
N,N-Диметилформамид		Не соответствует	Не соответствует	Соответствует
Триэтиламин	Вода	Соответствует	Соответствует	Соответствует
Уксусная кислота		Не соответствует	Не соответствует	Не соответствует
N,N-Диметилформамид		Не соответствует	Не соответствует	Соответствует

сиде, когда играет роль инертность линии переноса, позволяющая избежать адсорбции определяемого компонента.

Заключение

В результате проведенного эксперимента установлено, что параметры воспроизводимости и сходимости методики зависят от типа используемого парофазного пробоотборника. Продемонстрировано преимущество пробоотборника, оснащенного петлей, кварцевой линией переноса и контролем давления во флаконе, в части линейности отклика и прецизионности площадей пиков в некоторых случаях перед пробоотборниками, оснащенными шприцом или только петлей с металлической линией переноса. Установлено, что в случае сложных по составу растворов может возникнуть необходимость исследования робастности в зависимости от типа системы ввода паровой фазы.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУ «НЦЭСМП» Минздрава России № 056-00026-24-01 на проведение прикладных научных исследований (номер государственного учета НИР 124022300127-0).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

Все авторы подтверждают соответствие своего авторства критериям ICMJE. Наибольший вклад распределен следующим образом: А. А. Швець — работа с источниками литературы, проведение эксперимента, написание текста рукописи; М. А. Сумцов — раз-

работка концепции исследования, критический просмотр текста рукописи, участие в формулировании выводов, утверждение окончательного варианта рукописи для публикации.

Информация об авторах

Швецъ Анастасия Андреевна

ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-9766-9973>

Сумцов Михаил Александрович, канд. фарм. наук

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8483-8788>

Список литературы

- [1] *Матвеева О. А.* Контроль остаточных количеств органических растворителей в фармацевтических субстанциях // Вестник Научного центра экспертизы средств медицинского применения. Регуляторные исследования и экспертиза лекарственных средств. 2022. Т. 12. № 3. С. 241–243.
<https://doi.org/10.30895/1991-2919-2022-12-3-241-243>
- [2] *Родинков О. В., Бугайченко А. С., Москвин Л. Н.* Статический парофазный анализ и его современное состояние // Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 1. С. 3–23. <https://doi.org/10.31857/S0044450220010132> [*Rodinkov O. V., Bugaichenko A. S., Moskvina L. N.* Static headspace analysis and its current status // J. Anal. Chem. 2020. V. 75. N 1. P. 1–17.
<https://doi.org/10.1134/S106193482001013X>].
- [3] *Родинков О. В.* Современные тенденции развития парофазного газохроматографического анализа // Аналитика. 2021. Т. 11. № 1. С. 30–39.
<https://doi.org/10.22184/2227-572X.2021.11.1.30.39>
- [4] *Витенберг А. Г., Конопелько Л. А.* Парофазный газохроматографический анализ: метрологические приложения // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 5. С. 452–472. <https://www.elibrary.ru/nwcpuh> [*Vitenberg A. G., Konopel'ko L. A.* Gas-chromatographic headspace analysis: Metrological aspects // J. Anal. Chem. 2011. V. 66. N 5. P. 438–57.
<https://doi.org/10.1134/S106193481103018X>].

ОЦЕНКА УСТОЙЧИВОСТИ МЕТОДИКИ ЭЛЕКТРОФОРЕЗА В ПОЛИАКРИЛАМИДНОМ ГЕЛЕ С НАТРИЯ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТОМ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ БЕЛКОВ НА МОДЕЛИ ИНТЕРФЕРОНА АЛЬФА-2b

© Н. Л. Иванютина, С. И. Довбыш, В. В. Ножко, Е. В. Эльберт, Р. А. Волкова

Федеральное государственное бюджетное учреждение
«Научный центр экспертизы средств медицинского применения»
Министерства здравоохранения Российской Федерации,
127051, г. Москва, Петровский б-р, д. 8, стр. 2
E-mail: ivanutina@expmed.ru

Поступила в Редакцию 1 августа 2024 г.

После доработки 3 октября 2024 г.

Принята к публикации 3 октября 2024 г.

РЕЗЮМЕ

Введение. Для оценки качества биологических лекарственных средств (БЛС) применяют различные условия электрофореза в полиакриламидном геле с натрия додецилсульфатом (ПААГ с ДСН), что обуславливает актуальность изучения устойчивости результатов оценки количественных показателей, например оценки молекулярной массы целевого белка, в зависимости от условий проведения испытаний. **Цель.** Исследовать устойчивость результатов определения молекулярной массы белка методом электрофореза в ПААГ с ДСН при оценке подлинности, в том числе по изменению правильности, прецизионности и диапазона линейности, в соответствии с требованиями Государственной фармакопеи Российской Федерации. **Материалы и методы.** Электрофорез в восстанавливающих условиях проводили в условиях повторяемости два оператора в трис-глицериновых гелях (три варианта концентрации) и в коммерческом бис-трис геле с использованием пяти наборов маркеров молекулярной массы и интерферона альфа-2b (ФСО.3.2.00455). Учет результатов осуществляли в программе ImageLab системы ChemiDoc. Для оценки устойчивости рассчитывали прецизионность и правильность результатов определения молекулярной массы. **Результаты.** При оценке устойчивости результатов определения молекулярной массы интерферона альфа-2b методом электрофореза в ПААГ с ДСН выявлена вариабельность результатов в зависимости от состава используемого геля и набора маркеров молекулярной массы белка: относительное стандартное отклонение — RSD (прецизионность) результатов находилось в диапазоне от 0.6–0.9 до 8.5–8.6%, смещение относительно номинального значения молекулярной массы (правильность) — в диапазоне от 0.1–0.2 до 4.7–5.4 кДа. **Выводы.** Выявленная при оценке устойчивости вариабельность результатов определения молекулярной массы интерферона альфа-2b свидетельствует о необходимости подтверждения правильности и прецизионности методики при внесении изменений в условия проведения электрофореза в отношении концентрации геля и набора маркеров молекулярной массы белков. Использование метода электрофореза в ПААГ с ДСН для оценки подлинности белка только по значению молекулярной массы без оценки соответствия стандартному образцу, аттестованному в установленном порядке, неинформативно.

Ключевые слова: электрофорез в полиакриламидном геле с додецилсульфатом натрия; молекулярная масса белка; концентрация геля; набор маркеров молекулярной массы; стандартные образцы; устойчивость; прецизионность; правильность; изменение условий электрофореза

Для цитирования: Иванютина Н. Л., Довбыш С. И., Ножко В. В., Эльберт Е. В., Волкова Р. А. Оценка устойчивости методики электрофореза в полиакриламидном геле с натрия додецилсульфатом при определении молекулярной массы белков на модели интерферона альфа-2b // Журнал прикладной химии. 2024. Т. 97. № 4. С. 277–286. <https://doi.org/10.31857/S0044461824040029>

DOI: 10.31857/S0044461824040029; EDN: FXFGVX

Введение

Метод электрофореза в полиакриламидном геле с додецилсульфатом натрия (ЭФ в ПААГ с ДСН) известен более 50 лет [1]. Метод включен в Государственную фармакопею Российской Федерации (ГФ РФ),¹ а также в другие Фармакопеи (EP,² USP³ и др.) и широко используется при оценке подлинности и чистоты биологических лекарственных средств (БЛС) и прежде всего биотехнологических лекарственных средств (БТЛС). ЭФ в ПААГ с ДСН можно считать платформенным методом, а в случае внесения изменений в конкретную методику производители лекарственных средств могут считать необязательным проведение валидационных исследований методики и рассмотрение изменений регуляторным органом.

В соответствующих монографиях Фармакопей допускаются варианты исполнения методики на различных этапах [2–4], в том числе возможность использования коммерческих гелей и наборов белков-маркеров молекулярных масс. Для коммерческих гелей производители указывают разделяющие свойства гелей и рекомендации по их использованию, отражающие разнообразие условий проведения электрофореза. Производители постоянно совершенствуют свою продукцию, что находит отражение в соответствующих рекомендациях.⁴

Анализ результатов ранее проведенных исследований [5] и литературных данных [4, 6, 7] показывает, что подвижность белков-маркеров с одинаковой молекулярной массой в разных наборах может различаться в зависимости от используемого геля. Метод ЭФ в ПААГ с ДСН является одним из общепринятых методов контроля качества БТЛС по таким

показателям, как подлинность и чистота.⁵ При оценке подлинности ряда препаратов, зарегистрированных более 25 лет назад, оценивают молекулярную массу целевого белка без сравнения со стандартным образцом. При определении молекулярной массы белка с помощью ЭФ в ПААГ с ДСН принято считать, что вариабельность находится в пределах 10% [5, 6]. Адекватность такой оценки без сравнения со стандартным образцом, охарактеризованным, например, масс-спектрометрически и (или) методом пептидного картирования, вызывает сомнение. Международными и отечественными нормативными правовыми актами в области обращения лекарственных средств⁶ предусмотрено обязательное использование аттестованных в установленном порядке стандартных образцов для контроля качества БЛС. Их применение обеспечивает стандартизацию методики и получение сопоставимых результатов в различных лабораториях [8–10].

Таким образом, для оценки качества БЛС наблюдается применение различных вариантов ЭФ в ПААГ с ДСН, в отдельных случаях не обоснованных экспериментальными данными, представленными в досье на препарат. Разнообразие условий проведения электрофореза обуславливает актуальность изучения влияния условий проведения испытаний на результаты контроля количественных показателей, в том числе оценки молекулярной массы целевого белка.

Цель работы — исследовать устойчивость результатов определения молекулярной массы белка методом электрофореза в ПААГ с ДСН при оценке подлинности, в том числе по изменению правильности, прецизионности и диапазона линейности, в соответствии с требованиями Государственной фармакопеи Российской Федерации.

Исследования проводили с использованием интерферона альфа-2b (ИФН альфа-2b) как наиболее изученного белка, для которого разработан фармакопейный стандартный образец (ФСО).

¹ ОФС.1.2.1.0023.15. Электрофорез в полиакриламидном геле. Государственная фармакопея Российской Федерации. XIV изд. М.; 2018.

² EP 2.2.31. Electrophoresis (04\2016:20231).

³ <https://www.usp.org/harmonization-standards/pdg/biotechnology/biotechnology-derived-articles-polyacrylamide-gel-electrophoresis>

⁴ https://www.bio-rad.com/webroot/web/pdf/lsr/literature/Bulletin_2414.pdf

https://www.bio-rad.com/webroot/web/pdf/lsr/literature/Bulletin_2998.pdf

https://static.fishersci.eu/content/dam/fishersci/en_EU/suppliers/Thermo%20Scientific/Thermo-fisher-scientific-life-science/protein-gel-electrophoresis.pdf

<https://www.thermofisher.com/ru/ru/home/life-science/protein-biology/protein-gel-electrophoresis/protein-electrophoresis-buffers-reagents.html>

⁵ ОФС.1.7.1.0007.15. Лекарственные средства, получаемые методами рекомбинантных ДНК. Государственная фармакопея Российской Федерации. XIV изд. М.; 2018.

⁶ Решение Совета ЕЭК от 14.06.2018 № 55 «О внесении изменений в Решение Совета Евразийской экономической комиссии от 3 ноября 2016 г. № 78».

Решение Совета Евразийской экономической комиссии от 03.11.2016 № 89 «Об утверждении Правил проведения исследований биологических лекарственных средств Евразийского экономического союза».

ОФС 2.3.11.0. Стандартные образцы. Фармакопея Евразийского экономического союза. Т. 1. Ч. 2. М.; 2023.

ОФС.1.1.0007. Стандартные образцы. Государственная фармакопея Российской Федерации. XV изд. М.; 2023.

Экспериментальная часть

Оборудование. Системы для вертикального электрофореза PROTEAN II xi cell Bio-Rad (кат. № 1651801), Mini-PROTEAN TetraCell Bio-Rad (кат. № 1658001) и XCellSureLock Invitrogen (кат. № EI0001), система гель-документирования ChemiDocXRC Plus Bio-Rad (кат. № 10000076955), источник питания PowerPacUniversal, Bio-Rad (кат. № 1645070).

Материалы. Интерферон альфа-2b человеческий рекомбинантный (ФСО активности человеческого рекомбинантного безметионинового ИФН альфа-2b ФСО.3.2.00455, Interferon alfa-2b CRS EP кат. № I0320301).

Наборы маркеров молекулярной массы компании Bio-Rad – Precision Plus Protein Unstained Standards (кат. № 1610363, Bio-Rad) и Precision Plus Protein Dual Color Standards (кат. № 1610374, Bio-Rad), Unstained SDS-PAGE Standards Low Range (кат. № 1610304, Bio-Rad); компании Thermo Fischer Scientific — Pierce Unstained Protein MW Marker (кат. № 26610, Thermo Fischer Scientific), BenchMark Protein Ladder (кат. № 10747012, Thermo Fischer Scientific) и Spectra Multicolor Low Range Protein Ladder (кат. № 26628, Thermo Fischer Scientific), Mark12™ Unstained Standard (кат. № LC5677, Invitrogen™, Thermo Fischer Scientific); компании Cytiva — Amersham LMW Calibration kit for SDS Electrophores (кат. № 170444601, Cytiva).

Для приготовления гелей толщиной 1 мм использовали раствор 30% акриламида и бисакриламида 29:1 (кат. № 1610157, Bio-Rad), буферный раствор для приготовления разделяющего геля Resolving Gel Buffer for PAGE (кат. № 1610798, Bio-Rad), буферный раствор для концентрирующего геля Stacking Gel Buffer for PAGE (кат. № 1610799, Bio-Rad), персульфат аммония (кат. № A3678, Sigma-Aldrich), натрия лаурил сульфат для электрофореза в ПААГ с ДСН (кат. № 772000, CDH), Темед (кат. № 1610800, Bio-Rad). В качестве электродного буферного раствора для трис-глициновых гелей использовали 10X Tris/Glycine/SDS Buffer (кат. № 1610772, Bio-Rad), для бис-трис гелей использовали NuPAGE™ MES SDS Running Buffer 20X (кат. № NP0002, Invitrogen).

Готовые гели: градиентные 4–12% бис-трис гели (кат. № NP0321BOX, Invitrogen).

Буферные растворы для обработки проб: 4-кратный Laemmli Sample Buffer (кат. № 64505163, Bio-Rad) для некоммерческих гелей; NuPAGE LDS Sample Buffer 4x (кат. № NP0007, Invitrogen) для коммерческого геля, 2-меркаптоэтанол (кат. № 1610710, Bio-Rad).

Методы. Электрофорез в гелях концентрацией 12, 14% и с градиентом концентраций 4–20% проводили в соответствии с ОФС.1.2.1.0023.15. В гелях с градиентом концентрации 4–12% проводили электрофорез в соответствии с инструкцией производителя оборудования.¹ Испытания проводили в восстанавливающих условиях в присутствии 2-меркаптоэтанол.

На один гель наносили испытуемый образец ИФН альфа-2b (1 мкг на лунку) и белки пяти наборов маркеров.

Окрашивание проводили в соответствии с ОФС.1.2.1.0023.15 с использованием Кумасси R-250 (кат. № B0149-25G, Sigma-Aldrich).

Сканирование гелей, определение относительной подвижности белков R_f , построение калибровочных графиков и определение молекулярной массы проводили при помощи системы ChemiDoc с программным обеспечением ImageLab 6.0.0.

Испытания проводили два оператора. Каждый оператор в условиях повторяемости провел не менее трех испытаний с четырьмя вариантами концентрации геля и с пятью наборами маркеров молекулярной массы, за исключением испытаний с набором маркеров Precision Plus Protein Unstained Standards, которые проведены только одним оператором, в 14% геле результаты испытания с данным набором маркеров не учитывали. Результаты для каждого геля учитывали при условии выполнения критерия пригодности системы — разделение маркера на 80% геля. Молекулярную массу рассчитывали, используя линейный диапазон зависимости логарифма молекулярной массы белков-маркеров от R_f .

При построении калибровочных графиков каждый оператор дополнительно оценивал среднее арифметическое, стандартное отклонение и коэффициент вариации для коэффициентов a и b уравнений линейной регрессии.

Статистическую обработку результатов проводили с использованием программы Microsoft Office Excel: рассчитывали среднеарифметическое значение (X_{cp}), стандартное отклонение (S), относительное стандартное отклонение (RSD). С помощью пакета программ STATISTICA 10 оценивали статистическую значимость различий результатов определения молекулярной массы, полученной двумя операторами при помощи непараметрического критерия Манна-Уитни (U). Оценку статистической значимости различий результатов молекулярной массы, полученных с

¹ https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets%2FManuals%2Fsurelock_man.pdf

использованием разных концентраций гелей и маркеров молекулярной массы, проводили при помощи непараметрического критерия Краскелла–Уоллиса (*H*).

Обсуждение результатов

В период с 2021 по 2023 г. в ИЦ МИБП поступили на контроль методом ЭФ в ПААГ более 70 препаратов, полученных методом рекомбинантной ДНК (интерфероны, цитокины, ферменты, гормоны и др.), аллергены и геннотерапевтические препараты. Условия электрофореза для испытаний различных препаратов различаются, однако, как правило, выбор конкретных концентраций геля или набора белков-маркеров молекулярных масс и других реагентов не обосновывается и не подтверждается материалами по валидации методики.

Производители лекарственных средств при описании методик в нормативной документации часто допускают использование аналогичных наборов маркеров молекулярных масс, а также реактивов и материалов. Кроме того, в нормативной документации допускаются значительные вариации условий электрофореза, не обоснованные материалами по валидации методики в отношении нагрузки белка на лунку, выбранного набора маркеров молекулярной массы, состава геля и его концентрации, условий проведения электрофореза, способа и процедуры окрашивания, способа оценки результатов.

Для большинства БТЛС, в числе для ИФН альфа-2b, являющегося одним из наиболее изученных рекомбинантных белков, при подтверждении подлинности методом ЭФ в ПААГ с ДСН проводится сравнение со стандартным образцом. Более того, данный стандартный образец, разведенный до концентрации, соответствующей 1 и 0.2% примеси, используется и при оценке чистоты методом ЭФ в ПААГ с ДСН. Однако для некоторых препаратов вместо сравнения со стандартным образцом предусматривается расчет молекулярной массы. В связи с этим было проведено определение молекулярной массы ИФН в различных условиях электрофореза, наиболее часто встречающихся при контроле качества БТЛС. К таким условиям можно отнести различные гели:

— неградиентные трис-глициновые гели концентрацией 12 и 14%;

— трис-глициновые гели с градиентом концентрации 4–20%;

— бис-трис гели с градиентом концентрации 4–12%,

а также типы наборов белков-маркеров молекулярной массы, состоящие:

— из рекомбинантных белков — кат. № 1610363 (Bio-Rad), кат. № 10747012 (Thermo Fischer Scientific);

— из предварительно окрашенных рекомбинантных белков — кат. № 1610374 (Bio-Rad), кат. № 26628 (Thermo Fischer Scientific);

— из белков натурального происхождения — кат. № 26610 (Thermo Fischer Scientific), кат. № 1610304 (Bio-Rad), кат. № 170444601 (Cytiva).

Проведение электрофореза. В соответствии с методикой ГФ РФ, описывающей вариант ручной заливки трис-глицинового геля какой-либо одной конкретной концентрации в диапазоне от 4 до 15%, проводили электрофорез в 12 и 14% гелях, а также в гелях с градиентом концентрации 4–20%. Поскольку допускается не только приготовление гелей, но и использование коммерческих гелей, в том числе градиентных, были выбраны коммерческие бис-трис гели с градиентом концентрации 4–12% и использованием MES в качестве электродного буферного раствора как наиболее подходящие для разделения белков в необходимом диапазоне — около 20 кДа.

В качестве испытуемого образца использовали ФСО ИФН альфа-2b (ФСО.3.2.00455), при аттестации которого было подтверждено соответствие ФСО стандартному образцу ИФН альфа-2b Европейской Фармакопеи (CRS) по подвижности и интенсивности методом ЭФ в ПААГ в восстанавливающих условиях [11].

Типичные электрофореграммы в восстанавливающих условиях разных наборов белков-маркеров молекулярной массы в одном геле представлены на рис. 1, а, б. На рис. 1, а представлены ранее полученные результаты на геле размером 16 × 20 см. Все наборы маркеров молекулярной массы, кроме Thermo Fischer Scientific (кат. № 10747012), состоят из белков натурального происхождения. Наибольшие различия подвижности наблюдаются между белками-маркерами натурального происхождения и рекомбинантными белками-маркерами:

— положение полосы 20 кДа в наборе маркеров Thermo Fischer Scientific (кат. № 10747012) оказалось выше, чем положение полосы 21.5 кДа наборов Thermo Fischer Scientific (кат. № LC5677), Bio-Rad (кат. № 1610304), Cytiva (кат. № 170444601);

— положение полосы 70 кДа Thermo Fischer Scientific (кат. № 10747012) оказалось ниже, чем положение полосы 66 кДа наборов Thermo Fischer Scientific (кат. № LC5677), Bio-Rad (кат. № 1610304), Cytiva (кат. № 170444601).

На рис. 1, б представлены результаты исследования на геле размером 8.3 × 7.3 см. Все наборы маркеров молекулярной массы, кроме Thermo Fischer Scientific

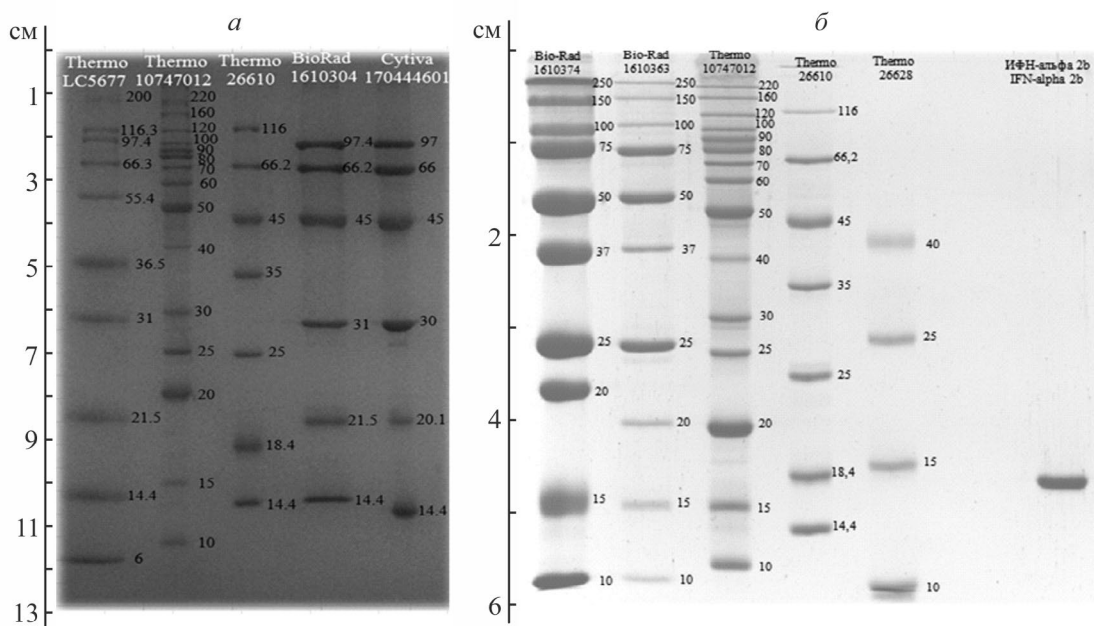


Рис. 1. Типичная электрофореграмма белков различных наборов маркеров молекулярной массы и интерферона альфа-2b в 12% трис-глициновом полиакриламидном геле (на изображении разделяющий гель): *a* — в геле размером 16 × 20 см; *б* — в геле размером 8.3 × 7.3 см.

(кат. № 26610), состоят из рекомбинантных белков-маркеров, которые на данный момент используются чаще. Хорошо видны различия подвижности даже у наборов белков-маркеров одного производителя: положение полосы 20 кДа у наборов Bio-Rad (кат. № 1610374 и кат. № 1610363) различается. Это может быть связано с тем, что набор Bio-Rad (кат. № 1610374) состоит из предварительно окрашенных маркеров в отличие от набора Bio-Rad (кат. № 1610363) [4]. В целом подвижность белков различается практически во всем диапазоне молекулярных масс.

Оценка диапазона линейности. Результаты оценки диапазона линейности калибровочного графика для определения молекулярной массы белка с использованием пяти наборов маркеров Bio-Rad (кат. № 1610363 и кат. № 1610374), Thermo Fisher Scientific (кат. № 10747012, кат. № 26628 и кат. № 26610) приведены в табл. 1. Для 14% геля результаты с использованием набора реагентов Bio-Rad (кат. № 1610363) не были получены.

Линейность в декларируемом диапазоне маркеров молекулярной массы (табл. 1) наблюдалась только в градиентных гелях. В трис-глициновых гелях (концентрация 12 и 14%) диапазон линейности не соответствовал заявленному: для наборов маркеров Bio-Rad (кат. № 1610363 и кат. № 1610374) составил 10–75 кДа, для Thermo Fisher Scientific (кат. № 10747012) — 10–70 кДа, для Thermo Fisher

Scientific (кат. № 26610) — 14–66 кДа, для Thermo Fisher Scientific (кат. № 26628) — 10–40 кДа.

При оценке параметров уравнения линейной регрессии, графика зависимости логарифма молекулярной массы белка от его R_f (относительной подвижности), полученных с помощью программного обеспечения ImageLab, установлено, что значения углового коэффициента (коэффициента регрессии) и свободного члена достаточно близки для одного типа геля. Наблюдается различие угловых коэффициентов для градиентных гелей (коэффициент $b \approx 2$) и гелей определенной концентрации (коэффициент $b \approx 1$) (табл. 1).

Результаты определения молекулярной массы интерферона альфа-2b в различных условиях. Результаты определения молекулярной массы ИФН альфа-2b двумя операторами с использованием трис-глициновых гелей как ручной заливки, так и готовых градиентных гелей, а также рассчитанное стандартное отклонение и RSD приведены в табл. 2.

Различий между результатами, полученными двумя операторами, не выявлено ($U = 1462.5$, $p > 0.05$), что позволяет объединить результаты при расчете среднего для молекулярной массы ИФН альфа-2b (рис. 2, 3).

Результаты, полученные в градиентном 4–12% бис-трис геле для всех наборов маркеров молекулярной массы, удовлетворяют критериям пригодности

Таблица 1

Оценка диапазона линейности зависимости логарифма молекулярной массы от R_f в неградиентных трис-глицериновых гелях различной концентрации и в градиентных гелях

Производитель набора маркеров (каталожный номер)/заявленный диапазон молекулярной массы, кДа	Неградиентные гели			
	12%		14%	
	выявленный диапазон линейности, кДа	уравнение линейной зависимости $y = bX + a$	выявленный диапазон линейности, кДа	уравнение линейной зависимости $y = bX + a$
Bio-Rad (1610363)/10–250	10–75	$y = -1.19x + 2.1$	—	—
Bio-Rad (1610374)/10–250	10–75	$y = -1.15x + 2.06$	10–75	$y = -1.19x + 1.93$
Thermo Fischer Scientific (10747012)/10–220	10–70	$y = -1.15x + 2.04$	10–70	$y = -1.35x + 2.04$
Thermo Fischer Scientific (26610)/14.4–116	14–66	$y = -0.99x + 2.02$	14–66	$y = -1.11x + 1.90$
Thermo Fischer Scientific (26628)/1.7–40	10–40	$y = -1.03x + 1.96$	10–40	$y = -1.07x + 1.84$
	Градиентные гели			
	трис-глицериновый 4–20%		бис-трис 4–12%	
	выявленный диапазон линейности, кДа	уравнение линейной зависимости $y = bX + a$	выявленный диапазон линейности, кДа	уравнение линейной зависимости $y = bX + a$
Bio-Rad (1610363)/10–250	10–250	$y = -2.04 + 2.42$	10–250	$y = -1.77x + 2.49$
Bio-Rad (1610374)/10–250	10–250	$y = -1.35x + 2.04$	10–250	$y = -1.82x + 2.5$
Thermo Fischer Scientific (10747012)/10–220	10–220	$y = -2.03x + 2.56$	10–220	$y = -1.74x + 2.45$
Thermo Fischer Scientific (26610)/14.4–116	14.4–116	$y = -1.81x + 2.49$	14.4–116	$y = -1.54x + 2.30$
Thermo Fischer Scientific (26628)/1.7–40	1.7–40	$y = -2.04x + 2.56$	1.7–40	$y = -1.75x + 2.51$

Примечание. $y = bX + a$ — уравнение линейной зависимости.

системы и в отношении разделения на 80% геля, и в отношении линейности во всем диапазоне выбранных маркеров. Вариабельность (RSD) значений мо-

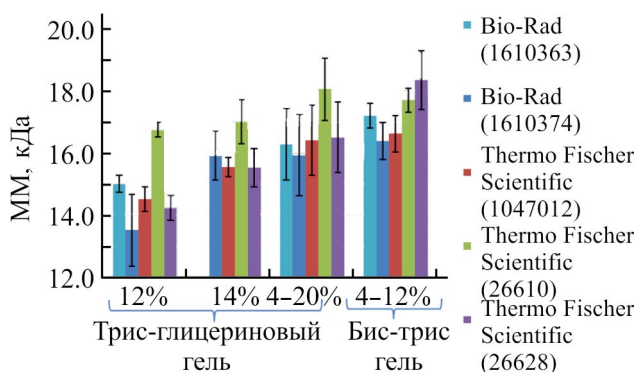


Рис. 2. Определение молекулярной массы интерферона альфа-2b (среднее значение и стандартное отклонение) с использованием разных гелей и разных наборов белков-маркеров молекулярной массы.

лекулярной массы ИФН альфа-2b в градиентном геле ручной заливки доходит до 8.6%, что значительно превышает вариабельность в других гелях (RSD не более 5.3%) и подтверждает отмеченную другими авторами сложность получения воспроизводимых результатов при ручной заливке градиентных гелей [12].

Максимальное значение стандартного отклонения (S) при определении молекулярной массы составило 1.4 кДа, что не превышает 10%. Однако полученные отдельные значения молекулярной массы отличаются от номинального значения молекулярной массы ИФН (19.3 кДа) более чем на 10% и достигают 5.4 кДа, т. е. с точки зрения правильности конкретные условия проведения электрофореза не могут быть пригодны для оценки подлинности по результатам определения молекулярной массы. В целом при расчете молекулярной массы ИФН альфа-2b получены значения от 13.9 до 19.2 кДа (табл. 2, рис. 2). Результаты определения молекулярной массы ИФН (рис. 2) при использовании градиентных гелей достаточно близки

Таблица 2

Результаты определения молекулярной массы интерферона альфа-2b двумя операторами на разных гелях с разными наборами белков-маркеров молекулярной массы

Статистические характеристики результатов определения молекулярной массы ИФН	Bio-Rad (кат. № 1610363)							
	трис-глициновый гель						бис-трис гель	
	12%		14%		4–20%		4–12%	
	1 оператор	2 оператор	1 оператор	2 оператор	1 оператор	2 оператор	1 оператор	2 оператор
$X_{\text{ср}}$, кДа	15.0	н/о	—	н/о	16.3	н/о	17.2	н/о
S , кДа	0.3	—	—	—	1.2	—	0.4	—
RSD , %	1.9	—	—	—	7.1	—	2.3	—
	Bio-Rad (кат. № 1610374)							
	трис-глициновый гель						бис-трис гель	
	12%		14%		4–20%		4–12%	
	1	2	1	2	1	2	1	2
$X_{\text{ср}}$, кДа	14.8	13.9	15.6	16.2	16.5	15.3	16.8	16.0
S , кДа	0.4	0.2	1	0.4	1.4	1.1	0.5	0.4
RSD , %	2.4	1.1	6.7	2.5	8.5	6.9	3.0	2.7
	Thermo Fischer Scientific (кат. № 10747012)							
	трис-глициновый гель						бис-трис гель	
	12%		14%		4–20%		4–12%	
	1	2	1	2	1	2	1	2
$X_{\text{ср}}$, кДа	14.9	14.3	15.5	15.6	16.1	16.8	17.1	16.1
S , кДа	0.4	0.2	—	0.4	0.9	1.4	0.3	0.3
RSD , %	2.4	1.5	—	2.4	5.7	8.6	1.5	1.9
	Thermo Fischer Scientific (кат. № 26610)							
	трис-глициновый гель						бис-трис гель	
	12%		14%		4–20%		4–12%	
	1	2	1	2	1	2	1	2
$X_{\text{ср}}$, кДа	16.9	15.9	16.6	17.2	18.4	17.8	18.0	17.4
S , кДа	0.2	0.6	0.8	0.9	0.6	1.3	0.1	0.2
RSD , %	1.3	3.9	4.9	5.3	3.2	7.6	0.6	0.9
	Thermo Fischer Scientific (кат. № 26628)							
	трис-глициновый гель						бис-трис гель	
	12%		14%		4–20%		4–12%	
	1	2	1	2	1	2	1	2
$X_{\text{ср}}$, кДа	14.6	14.0	15.9	15.1	16.4	16.6	19.2	17.5
S , кДа	0.1	0.2	0.7	0.2	1.1	1.4	0.3	0.2
RSD , %	1.0	1.7	4.4	1.4	6.6	8.6	1.4	1.0

и отличаются меньшей вариабельностью в коммерческих гелях.

Для оценки различий результатов, полученных в различных гелях и при помощи разных наборов маркеров молекулярной массы, был использован не-

параметрический критерий Краскелла–Уоллеса (H), позволяющий оценить несколько выборок.

При определении молекулярной массы ИФН в разных гелях выявлены различия между гелями ($H = 15.33, p \leq 0.05$). Наибольшие различия выявле-

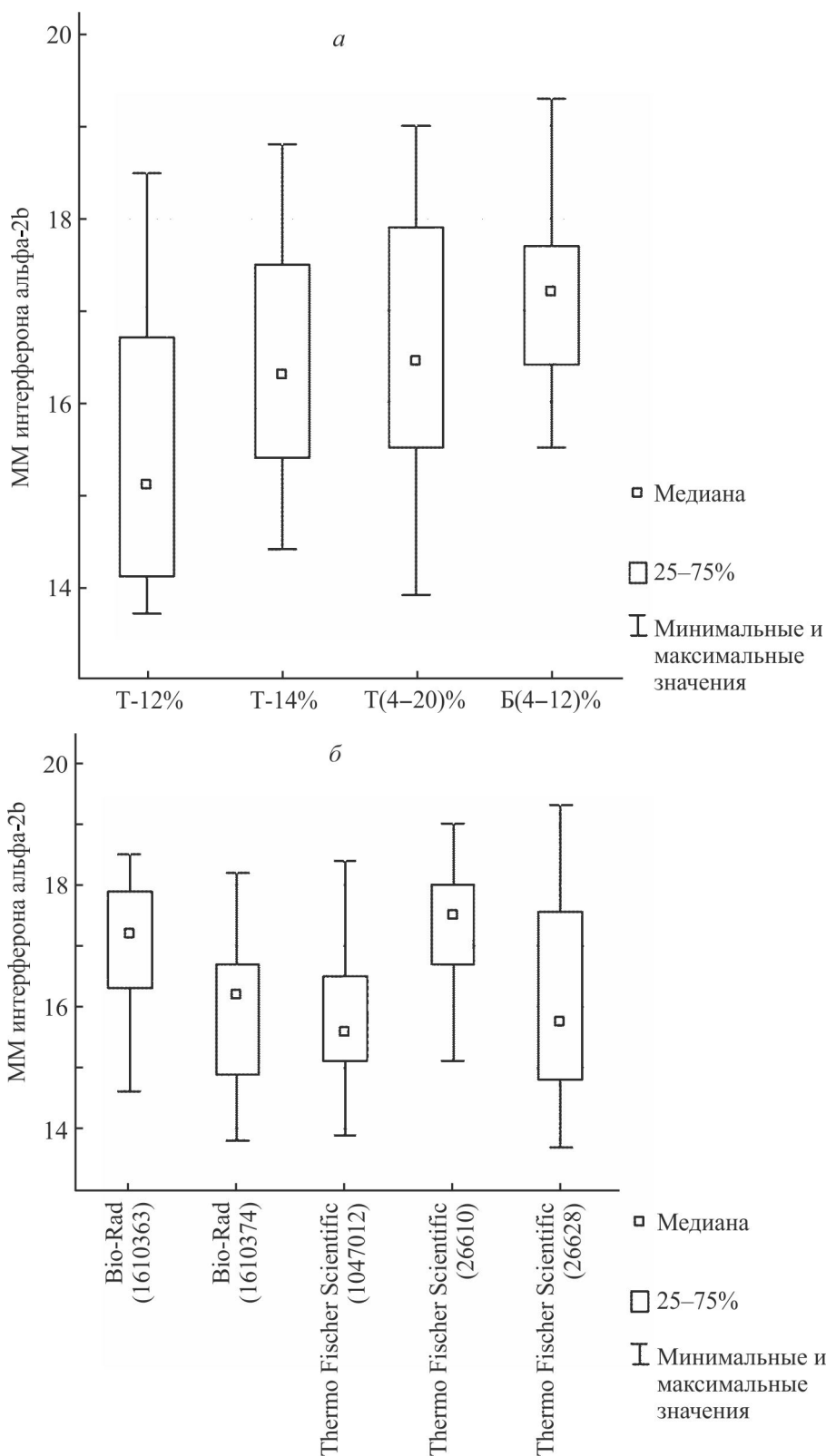


Рис. 3. Молекулярная масса интерферона альфа-2b (диаграмма «ящик с усами»), рассчитанная: *а* — в различных типах гелей, *б* — по калибровочному графику на основе различных наборов маркеров молекулярной массы. Обозначение типов гелей: Т-12% — 12% трис-глициновые гели, Т-14% — 14% трис-глициновые гели, Т(4-20)% — трис-глициновые гели с градиентом концентрации 4-20%, Б(4-12)% — бис-трис гели с градиентом концентрации 4-12%.

ны в 12% трис-глициновом геле (рис. 3, а) и между разными наборами маркеров молекулярной массы ($H = 29.0$, $p \leq 0.05$). Наибольшие различия получены при использовании наборов маркеров Thermo Fischer Scientific (кат. № 26610) и Bio-Rad (кат. № 1610363) (рис. 3, б).

Таким образом, проведенные исследования позволили экспериментально оценить вариабельность результатов определения молекулярной массы методом ЭФ в ПААГ с ДСН при использовании различных наборов маркеров и типов гелей с использованием в качестве модели наиболее изученного белка — ИФН альфа-2b: максимальное стандартное отклонение рассчитанного значения молекулярной массы ИФН альфа-2b составило 8.6%; *RSD* результатов двух операторов в условиях повторяемости находилось в диапазоне от 0.6–0.9 до 8.5–8.6%. Наименьшее отклонение молекулярной массы ИФН альфа-2b от номинального значения получено на коммерческом градиентном 4–12% бис-трис геле. На различных гелях и при использовании разных наборов маркеров молекулярной массы отклонение или смещение относительно номинального значения молекулярной массы ИФН альфа-2b (показатель правильности) может достигать >5 кДа; для двух операторов оно находилось в диапазоне от 0.1–0.2 до 4.7–5.4 кДа. Выявленная вариабельность результатов зависит от состава геля и набора маркеров молекулярной массы белка и свидетельствует о необходимости подтверждения правильности и прецизионности методики при внесении изменений в условия проведения электрофореза.

Выводы

1. Выявленная при оценке устойчивости вариабельность результатов определения молекулярной массы интерферона альфа-2b свидетельствует о необходимости подтверждения правильности и прецизионности методики при внесении изменений в условия проведения электрофореза в отношении концентрации геля и набора маркеров молекулярной массы белков.

2. Использование метода электрофореза в ПААГ с ДСН для оценки подлинности белка только по значению молекулярной массы без оценки соответствия стандартному образцу, аттестованному в установленном порядке, неинформативно.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУ «НЦЭСМП» Минздрава России

№ 056-00026-24-01 на проведение прикладных научных исследований (номер государственного учета НИР 124022200103-5).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

Все авторы подтверждают соответствие своего авторства критериям ICMJE. Наибольший вклад распределен следующим образом: Н. Л. Иванютина — выполнение экспериментальных работ, обработка полученных данных, обсуждение результатов исследования, написание текста рукописи; С. И. Довбыш — выполнение экспериментальных работ, обработка полученных данных, обсуждение результатов исследования, написание текста рукописи; В. В. Ножко — обсуждение результатов; Е. В. Эльберт — обсуждение результатов исследования; Р. А. Волкова — формирование задач исследования, планирование эксперимента, обсуждение результатов исследования, написание и редактирование текста рукописи.

Информация об авторах

Иванютина Наталья Леонидовна
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4064-2484>

Довбыш Степан Игоревич
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5506-4496>

Ножко Виталина Витальевна
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2617-1479>

Эльберт Елизавета Викторовна, канд. биол. наук
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2737-948X>

Волкова Рауза Асхатовна, д-р биол. наук
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8698-2890>

Список литературы

- [1] Laemmli U. K. Cleavage of structural proteins during the assembly of the head of bacteriophage T4 // *Nature*. 1970. V. 227 (5259). P. 680–685.
- [2] Thomas R., Kurien B. Ultrarapid sodium dodecyl sulfate polyacrylamide mini-gel electrophoresis // *Methods Mol. Biol.* 2019. V. 1855. P. 491–494. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-8793-1_42
- [3] Krause R., Goldring D. Crystal violet stains proteins in SDS-PAGE gels and zymograms // *Anal. Biochem.* 2019. V. 566. P. 107–115. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2018.11.015>

- [4] Chubatsu L., Gerhardt E., Souza E. A simple preparation of prestained molecular markers for electrophoresis using inexpensive and readily available proteins // *Anal. Biochem.* 2023. V. 676. ID 115231. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2023.115231>
- [5] Томилини В. А., Иванютина Л. Н., Эльберт Е. В., Волкова Р. А. Оптимизация способов математической обработки калибровочных кривых при оценке молекулярной массы биологических лекарственных средств методом электрофореза в полиакриламидном геле с SDS // *БИОпрепараты. Профилактика, диагностика, лечение.* 2017. Т. 17. № 3. С. 165–172. <https://www.elibrary.ru/zgufnp>
- [6] Matsumoto H., Haniu H., Komori N. Determination of protein molecular weights on SDS-PAGE // *Methods Mol. Biol.* 2019. V. 1855. P. 101–105. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-8793-1_10
- [7] Silva Neris R. L., Kaur A., Gomes A. V. Incorrect molecular weights due to inaccurate prestained protein molecular weight markers that are used for gel electrophoresis and western blotting // *BioRxiv.* 2020. N 4. ID 03.023465. <https://doi.org/10.1101/2020.04.03.023465>
- [8] Волкова Р. А., Фадейкина О. В., Устинникова О. Б., Саркисян К. А., Мовсесянц А. А., Меркулов В. А., Косенко В. В. Требования к материалам раздела по стандартным образцам, представляемым в до-сье на биологические лекарственные средства // *БИОпрепараты. Профилактика, диагностика, лечение.* 2024. Т. 24. № 1. С. 7–20. <https://doi.org/10.30895/2221-996X-2024-24-1-7-20>.
- [9] Меркулов В. А., Саканян Е. И., Волкова Р. А., Климов В. И., Шемерянкина Т. Б., Яшкир В. А. Фармакопейные стандартные образцы и практика их применения в отечественной системе стандартизации лекарственных средств // *Хим.-фарм. журн.* 2016. Т. 50. № 4. С. 40–43. <https://doi.org/10.30906/0023-1134-2016-50-4-40-43> [Merkulov V. A., Sakanyan E. I., Volkova R. A., Klimov V. I., Shemeryankina T. B., Yashkir V. A. Pharmacopeia standard samples and their practical application in the national drug standardization system // *Pharm. Chem. J.* 2016. V. 50. N 4. P. 258–161. <https://doi.org/10.1007/s11094-016-1433-y>].
- [10] Гегечкори В. И., Шатилина А. А., Шульга Н. А., Петухова Я. Д., Смирнов В. В., Раменская Г. В. Биологические стандартные образцы: актуальные вопросы разработки и порядка аттестации // *Эталоны. Стандартные образцы.* 2023. Т. 19. № 3. С. 21–29.
- [11] Гайдерова Л. А., Лебедева Ю. Н., Лобанова Т. Н., Липатова Э. К., Волкова Р. А., Фадейкина О. В. Аттестация фармакопейного стандартного образца для оценки специфической активности рекомбинантного интерферона α -2b // *БИОпрепараты. Профилактика, диагностика, лечение.* 2024. Т. 24. № 1. С. 21–31. <https://doi.org/10.30895/2221-996X-2024-24-1-21-31>
- [12] Haider S. R., Reid H. J., Sharp B. L. Tricine-SDS-PAGE // *Electrophoretic separation of proteins* / Eds B. Kurien, R. Scofield. New York: Humana Press; 2019. P. 151–160. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-8793-1_15

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ МАСШТАБИРОВАНИИ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННОЙ ФОРМЫ «АГСУЛАР® ГЕЛЬ 1.5%»

© Я. А. Костыро

Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского Сибирского отделения РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, д. 1
E-mail: yanakos@irioch.irk.ru

Поступила в Редакцию 7 марта 2024 г.
После доработки 2 сентября 2024 г.
Принята к публикации 2 сентября 2024 г.

Методом фазовой реологии изучен процесс гелеобразования в полярной дисперсной системе, представляющей собой водно-глицериновый раствор фармацевтической субстанции Агсулар® и консерванта Нипагин® М натрия, при загущении ее аэросилом в возрастающей концентрации. Методом электрофоретического рассеяния света на основании данных о величине ζ -потенциала дисперсной системы изучена физическая стабильность геля. За счет изменения последовательности и количества ввода ингредиентов оптимизирована технология получения лекарственной формы «Агсулар® гель 1.5%» при масштабировании производственного процесса.

Ключевые слова: аэросил; Агсулар®; гелеобразование; динамическая фазовая реология; масштабирование технологии производства

DOI: 10.31857/S0044461824040030; EDN: MCZBWX

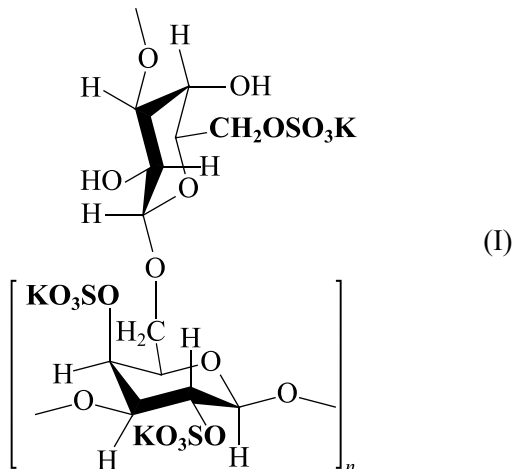
В медицинской практике для наружного применения широко используются мягкие лекарственные формы в виде гелей. Использование в качестве гелеобразователя коллоидного диоксида кремния (аэросила),¹ относящегося к неорганическим полимерам, является перспективным в связи с его уникальным строением и свойствами [1, 2]. Одним из важных свойств аэросила является его загущающая способность [повышение вязкости дисперсии за счет образования водородных связей между силаноловыми группами аэросила и функциональными группами дисперсионной среды (например, гидроксильными) с образованием золя или геля]. Аэросил в концентрации до 3–4% образует устойчивые золи в полярных жидкостях [3–5], дальнейшее увеличение его концентрации приводит к золь-гель переходу и изменению структуры дисперсии [6–8]. Образующиеся при этом аэросилсодержащие гели обладают коллоидной стабильностью при повышенной (40°C) и высокой температуре, сохраняя свою консистенцию без изме-

нения даже при 100°C [9, 10]. Аэросилсодержащие гели при наружном применении не оказывают раздражающего и общетоксического действия, а также не нарушают кожный обмен [2, 11].

Нами разработан аэросилсодержащий гель, представляющий собой водно-аэросил-глицеринсодержащую дисперсию (в соотношении компонентов 1:2:13 соответственно) с добавлением консерванта Нипагин® М натрия (0.1%). Данный гель использован в качестве гидрофильной основы в фармацевтической технологии получения лекарственной формы для наружного применения «Агсулар® гель 1.5%» [12], действующим веществом которой является фармацевтическая субстанция Агсулар®, обладающая гипополидеммической и антикоагулянтной активностью [13]. Агсулар® представляет собой сульфатированный арабиногалактан в виде калиевой соли (I), структурная организация и основные физико-химические свойства которого схожи с исходным полисахаридом — арабиногалактаном [14]. Агсулар®, так же как и арабиногалактан, является водорастворимым биополимером со сферической формой частиц и средневесовой мо-

¹ ГОСТ 14922–77. Аэросил. Технические условия.

лекулярной массой (26.0–28.0 кДа), динамическая вязкость (η) его водных растворов имеет низкие значения $[(1-2) \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}]$, не зависящие от концентрации биополимера [15].



Лабораторный способ приготовления лекарственной формы «Агсулар® гель 1.5%» традиционен, но оказался трудновоспроизводимым при масштабировании процесса производства. Так, согласно разработанной прописи в состав лекарственной формы глицерин входит в виде 90%-ного водного раствора. Однако с технологической точки зрения приготовление данной концентрации неводного растворителя является отдельной трудоемкой производственной операцией. Поэтому для масштабирования процесса произвели пересчет 90%-ного водного раствора глицерина на глицерин дистиллированный (100%). Изменившееся при этом соотношение компонентов основы геля (вода–аэросил–глицерин) составило 1:1:5.9 соответственно. Кроме того, при введении водных растворов фармацевтической субстанции Агсулар® и Нипагин® М натрия в готовый аэросил-содержащий гель (согласно традиционным стадиям приготовления фармацевтических гелей¹) при масштабировании возникли сложности с перемешиванием и равномерным распределением вводимых ингредиентов ввиду высокой вязкости исходной дисперсии, что привело к производственному браку.

Таким образом, изменение количественного соотношения ингредиентов лекарственной формы при масштабировании процесса производства потребовало изменения технологии получения геля, в связи с чем необходимо оптимизировать технологический процесс гелеобразования.

Цель работы — оптимизация технологического процесса гелеобразования в водно-глицериновом растворе фармацевтической субстанции Агсулар® и консерванта Нипагин® М натрия при возрастающей концентрации загустителя (аэросила).

Экспериментальная часть

В работе использованы: фармацевтическая субстанция Агсулар®, полученная на основе арабиногалактана (ЗАО «Аметис») согласно методике [16] с чистотой 98%, и вспомогательные вещества, разрешенные к применению в медицинской практике: аэросил (AEROSIL® 200 Pharma, Evonik Degussa); вода очищенная, полученная методом дистилляции; глицерин (ч., ЗАО «Реактив»); Нипагин® М натрия (метил-4-гидроксibenзоата натриевая соль; Sigma-Aldrich, кат. номер 225-714-1).

Процесс загущения основы геля аэросилом изучали методом динамической фазовой реологии в соответствии с фармакопейными требованиями² на ротационном вискозиметре BROOKFIELD DV-II+Pro с адаптером малой пробы и шпинделем SC4-27 в режиме контролируемой скорости сдвига, которую изменяли в пределах $0.1-70 \text{ с}^{-1}$. Расчеты проводили при помощи программного обеспечения WINGATHER32.

Точку образования геля определяли как структурирование дисперсной системы при добавлении определенной концентрации загустителя (c^*), при которой исследуемый раствор массой $1 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ прекращал течь при переворачивании флакона диаметром 1 см под действием собственного веса [17].

Физическую стабильность геля оценивали по величине ζ -потенциала (ζ) дисперсной системы, полученного методом электрофоретического рассеяния света с использованием анализатора Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments). Измерения проводили в стеклянных кюветах ($1 \times 1 \text{ см}$) с квадратной горловиной для неводных образцов с использованием универсальных электродов погружного типа. Результаты обрабатывали с помощью программного обеспечения Dispersion technology Zetasizer family software v7.01 (Malvern Instruments).

Значение ζ -потенциала, равное $\pm 30 \text{ мВ}$ (характерное значение для условного разделения низкокзарженных поверхностей и высокозарженных поверхностей), считали порогом для стабильных систем.³

¹ Меньшутина Н. В., Мишина Ю. В., Алвес С. В. Инновационные технологии и оборудование фармацевтического производства / Под ред. Н. В. Меньшутинной. М.: Изд-во БИНОМ, 2012. Т. 1. С. 215–218.

² ОФС.1.2.1.0015. Вязкость. Государственная фармакопея Российской Федерации. XV изд. М., 2023.

³ ГОСТ Р 8.887–2015. Потенциал электрокинетический (дзета-потенциал) частиц в коллоидных системах.

Размер частиц в гелях определяли методом оптической микроскопии в соответствии с фармакопейными требованиями¹ на прямом оптическом микроскопе ВХ 53М (Olympus). Их размер не должен превышать 100 мкм.

Лабораторный способ получения лекарственной формы «Агсулар® гель 1.5%». К $8 \cdot 10^{-2}$ кг 90%-ного водного раствора глицерина добавляли $12.2 \cdot 10^{-3}$ кг аэросила, перемешивание производили стеклянной палочкой до получения прозрачного геля. В полученный гель приливали $6 \cdot 10^{-3}$ л 25%-ного водного раствора фармацевтической субстанции Агсулар® и $2 \cdot 10^{-4}$ л 50%-ного водного раствора Нипагин® М натрия, гомогенизировали растиранием стеклянной палочкой до получения однородного прозрачного геля светло-желтого цвета.

Масштабирование (5-кратное) технологии получения лекарственной формы «Агсулар® гель 1.5%». Приготовление основы геля: в смесителе объемом 1 л к $367.75 \cdot 10^{-3}$ кг глицерина дистиллированного (100%) при постоянном перемешивании якорной мешалкой с частотой вращения (n) не более 3 об·мин⁻¹ (во избежание аэрации основы) приливали по очереди $61.25 \cdot 10^{-3}$ л 12.25%-ного водного раствора фармацевтической субстанции Агсулар® и $1 \cdot 10^{-3}$ л 50%-ного водного раствора Нипагин® М натрия. Полученную основу гомогенизировали при постоянном перемешивании якорной мешалкой с частотой вращения (n) 1 об·мин⁻¹ в течение 15 мин.

Приготовление геля: готовую основу загущали добавлением при постоянном перемешивании якорной мешалкой ($n \leq 1$ об·мин⁻¹ во избежание аэрации геля) $62 \cdot 10^{-3}$ кг аэросила. Загрузка аэросила в смеситель осуществлялась равными порциями (до 4) с интервалом не менее 5 мин до получения геля. Последующая экспозиция в течение 0.5 ч приводит к полному структурированию и получению однородного прозрачного геля светло-желтого цвета.

Обсуждение результатов

Для трансфера технологии производства лекарственной формы «Агсулар® гель 1.5%» при масштабировании процесса необходимо оптимизировать технологический процесс гелеобразования в полярной дисперсной системе, представляющей собой водно-глицериновый раствор фармацевтической субстанции Агсулар® и Нипагин® М натрия, при

загущении ее аэросилом в возрастающей концентрации.

Исходная динамическая вязкость (η) дисперсной системы минимальна ($\eta_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с). При равномерно увеличивающейся концентрации (c) аэросила (до 4%) η дисперсной системы возрастает ($\eta_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с \rightarrow $\eta_4 = 4 \cdot 10^{-2}$ Па·с) за счет формирования устойчивого золя ($\zeta_4 = -30.6$ мВ), хотя и не имеет каких-либо значимо видимых изменений (рис. 1). Затем в диапазоне концентраций 5.0–9.6% аэросила происходит видимое увеличение η дисперсной системы ($\eta_5 = 1.43$ Па·с \rightarrow $\eta_{9.6} = 3.21$ Па·с), что свидетельствует о ее структурировании.

При этом увеличивающаяся величина ζ -потенциала (рис. 2) ($\zeta_0 = -11.6$ мВ \rightarrow $\zeta_{9.6} = -226$ мВ) свидетельствует о нарастании процесса микрофазового разделения в дисперсной системе, которое происходит вследствие образования локальных гетерогенностей в ее объеме (электрически стабилизированных микрогелей, $\zeta \leq -30$ мВ) вплоть до формирования макрогеля в гель-точке.

Поскольку гель-точка — это некоторый предел структурирования дисперсной системы, при котором

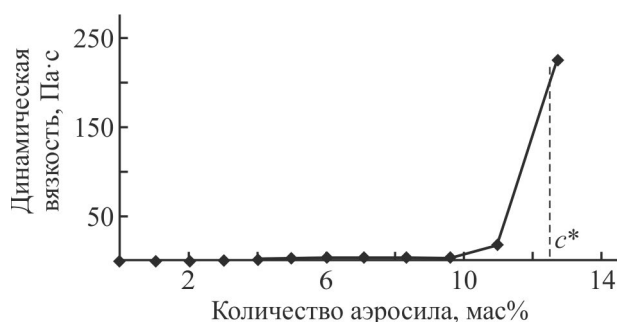


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости от концентрации загустителя (аэросила) при формировании *in situ* лекарственной формы «Агсулар® гель 1.5%» ($T = 20^\circ\text{C}$).

c^* — гель-точка.

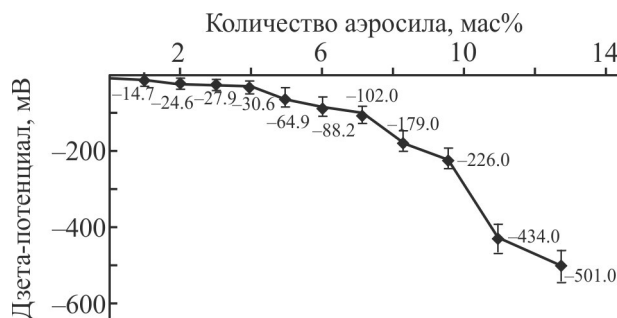


Рис. 2. Усредненная кривая зависимости ζ -потенциала дисперсной системы от концентрации загустителя (аэросила) при формировании *in situ* лекарственной формы «Агсулар® гель 1.5%» ($T = 20^\circ\text{C}$).

¹ ОФС.1.2.1.0009. Оптическая микроскопия. Государственная фармакопея Российской Федерации. XV изд. М., 2023.

ее $\eta \rightarrow \infty$, золь-гель переход в водно-глицериновом растворе фармацевтической субстанции Агсулар® и Нипагин® М натрия начинается после добавления к нему более 10% аэросила (рис. 1). Это предположение подтверждено экспериментально: гель-точка при формировании *in situ* лекарственной формы «Агсулар® гель 1.5%» соответствует концентрации аэросила 12.4%.

Процесс микрогелеобразования в водно-глицериновом растворе фармацевтической субстанции Агсулар® и Нипагин® М натрия при загущении аэросилом проявляется наличием изломов на кривой зависимости динамической вязкости от концентрации загустителя (рис. 3). Это свидетельствует о наличии структурных перестроек и изменении механизма течения в дисперсной системе и полностью согласуется с теорией Айлера [9].

Так, при концентрации до 3.5% аэросила в дисперсной системе ($c_{\text{МГ1}}$ на рис. 3) происходит агрегация частиц дисперсной фазы, дальнейшее увеличение

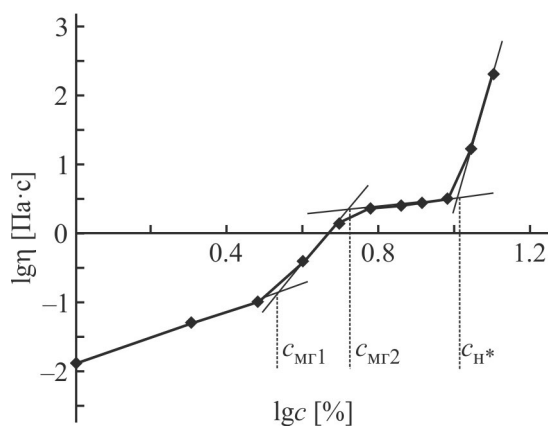


Рис. 3. Зависимость динамической вязкости (η) от концентрации (c) загустителя (аэросила) при формировании *in situ* лекарственной формы «Агсулар® гель 1.5%» ($T = 20^\circ\text{C}$).

содержания аэросила (до 5.5%) приводит к образованию областей микрогеля в дисперсной системе ($c_{\text{МГ2}}$ на рис. 3). Далее (с момента второго излома $c_{\text{МГ2}}$) концентрация областей микрогелей достигает критического значения, после чего начинается процесс формирования макрогеля ($c_{\text{Н*}} = 10\%$ аэросила на рис. 3). Полученные данные также хорошо коррелируют с данными зависимости динамической вязкости от концентрации загустителя (аэросила) в традиционных координатах (рис. 1).

В результате был получен однородный по внешнему виду и содержанию действующего вещества гель (рис. 4, а), размер частиц в котором не превышает 100 мкм (рис. 4, б), что полностью соответствует нормативным требованиям.¹

Полученные данные положены в основу разработки нормативной документации на опытно-промышленное производство лекарственной формы «Агсулар® гель 1.5%», согласно которой была проведена оценка качества гелей, полученных лабораторными и масштабированными способами (см. таблицу).

Таким образом, гели, полученные лабораторным и масштабированным способами, полностью соответствуют проекту нормативной документации на лекарственную форму «Агсулар® гель 1.5%», что подтверждает рациональность изменения количественного соотношения и порядка ввода ингредиентов в лекарственную форму при масштабировании технологического процесса производства. Необходимо добавлять загуститель в подготовленную основу, содержащую действующие и вспомогательные вещества, соответственно выявленным точкам микрогелеобразования, т. е. кратно 3–4 этапам загрузки аэросила по 3.1–4.13% каждый.

¹ ОФС.1.4.1.0008. Мягкие лекарственные формы. Государственная фармакопея Российской Федерации. XV изд. М., 2023.

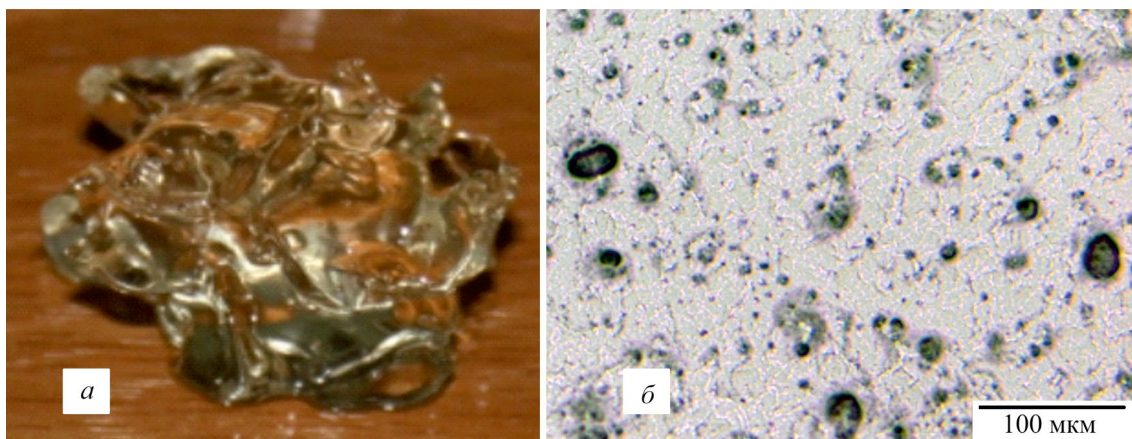


Рис. 4. Внешний вид (а) и размер частиц (б) лекарственной формы «Агсулар® гель 1.5%».

Спецификация к проекту нормативной документации на лекарственную форму «Агсулар® гель 1.5%»

Показатель	Метод	Норма	«Агсулар® гель 1.5%»	
			лабораторный способ получения	масштабированный способ получения
Описание	Визуальный	Однородный прозрачный гель светло-желтого цвета	Соответствует	Соответствует
Подлинность	1. Реакция метахромазии 2. Ионы калия (реакция Б) ¹	При добавлении 0.005% раствора толуидинового синего наблюдается изменение окраски раствора красителя с синей на сиреневую При добавлении разведенной уксусной кислоты и раствора натрия кобальтинитрита образуется желтый кристаллический осадок	Реакция метахромазии положительна Качественная реакция на К ⁺ положительна	Реакция метахромазии положительна Качественная реакция на К ⁺ положительна
pH	Потенциометрический ²	5.25 ± 5% (4.99–5.51)	5.42 ± 0.05	5.50 ± 0.02
Размер частиц	Оптическая микроскопия ³	Размер частиц не должен превышать 100 мкм	Соответствует	Соответствует
Количественное определение	Спектрофотометрический ⁴	Содержание ФС Агсулар® в 100.0 г геля должно быть от 1.425 до 1.575 г (1.5 г ± 5%)	1.496 ± 0.023	1.557 ± 0.012
Микробиологическая чистота	Микробиологический ⁵	Категория 2 Общее число аэробных бактерий и дрожжевых и плесневых грибов (суммарно) не более 10 ² КОЕ в 1 г (мл) Отсутствие <i>Pseudomonas aeruginosa</i> в 1 г (мл) Отсутствие <i>Staphylococcus aureus</i> в 1 г (мл)	Соответствует	Соответствует

¹ ОФС.1.2.2.0001. Общие реакции на подлинность. Государственная фармакопея Российской Федерации. XV изд. М., 2023.

² ОФС.1.2.1.0004. Ионметрия. Государственная фармакопея Российской Федерации. XV изд. М., 2023.

³ ОФС.1.2.1.0009. Оптическая микроскопия. Государственная фармакопея Российской Федерации. XV изд. М., 2023.

⁴ ОФС.1.2.1.1.0003. Спектрофотометрия в ультрафиолетовой и видимой областях. Государственная фармакопея Российской Федерации. XV изд. М., 2023.

⁵ ОФС.1.2.4.0002.18. Микробиологическая чистота. Государственная фармакопея Российской Федерации. XIV изд. М., 2018.

Выводы

В результате экспериментального изучения процесса гелеобразования в полярной дисперсной системе, представляющей собой водно-глицериновый раствор фармацевтической субстанции Агсулар® и консерванта Нипагин® М натрия, при загущении ее аэросилом в возрастающей концентрации было показано, что структурирование дисперсной системы происходит согласно классическим канонам теории Айлера. Поэтому технологию получения лекарственной формы «Агсулар® гель 1.5%» при масштабировании процесса производства можно оптимизировать, заменив 90%-ный водный раствор глицерина на глицерин дистиллированный (100%) и изменив порядок ввода ингредиентов.

Благодарности

Основные экспериментальные данные получены с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН и научно-исследовательской лаборатории катализа и органического синтеза ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет» (ИрНТУ).

Автор выражает благодарность А. С. Солдатенко (Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН) и В.О. Страхову (ИрНТУ) за помощь в выполнении данной работы.

Финансирование работы

Работа выполнена согласно плану НИР (государственное задание) по приоритетному направлению 1.4.1.4. Новые полимерные, композитные, нано- и сверхтвердые материалы (2021–2025 гг.). Проект 0276-2021-0007. Развитие глубокой переработки возобновляемого сырья: синтез новых функционализированных биополимеров, нанобиокомпозитов на их основе, а также многокомпонентных наноразмерных катализаторов для биомедицины и критических технологий.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Костыро Яна Антоновна

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2660-4796>

Список литературы

- [1] Хаврюченко В. Д., Шека Е. Ф. Вычислительное моделирование аморфного кремнезема. 2. Моделирование исходных структур. Аэросил // Журн. структур. химии. 1994. Т. 35. № 3. С. 16–26 [Khavryuchenko V. D., Sheka E. F. Computational modeling of amorphous silica. 2. Modeling the initial structures. Aerosil // J. Struct. Chem. 1994. V. 35. N 3. P. 291–298. <https://doi.org/10.1007/BF02578279>].
- [2] Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния / Под ред. А. А. Чуйко. Киев: Наук. думка, 2003. С. 20–21.
- [3] Raghavan S. R., Hou J., Baker G. L., Khan S. A. Colloidal interactions between particles with tethered nonpolar chains dispersed in polar media: Direct correlation between dynamic rheology and interaction parameters // Langmuir. 2000. V. 16. N 3. P. 1066–1077. <https://doi.org/10.1021/la9815953>
- [4] Raghavan S. R., Walls H. J., Khan S. A. Rheology of silica dispersions in organic liquids: New evidence for solvation forces dictated by hydrogen bonding // Langmuir. 2000. V. 16. N 21. P. 7920–7930. <https://doi.org/10.1021/la991548q>
- [5] Плиско Т. В., Бильдюкевич А. В., Зеленковский В. М. Структура и свойства дисперсий диоксида кремния в полиэтиленгликоле-400 // Докл. НАН Беларуси. 2015. Т. 59. № 3. С. 51–55.
- [6] Brinker C. J., Scherer G. W. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Elsevier Inc., 2013. P. 302–355.
- [7] Sakka S. The outline of applications of the sol-gel method // Eds L. Klein, M. Aparicio, A. Jitianu. Handbook of Sol-Gel Science and Technology. Springer, Cham., 2016. P. 1–33. https://doi.org/10.1007/978-3-319-19454-7_53-1
- [8] Owens G. J., Singh R. K., Foroutan F., Alqaysi M., Han C.-M., Mahapatra C., Kim H.-W., Knowles J. C. Sol-gel based materials for biomedical applications // Progress Mater. Sci. 2016. V. 77. P. 1–79. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.12.001>
- [9] Айлер П. Химия кремнезема / Пер. с англ. Под ред. В. П. Пряшников. М.: Мир, 1982. Ч. 1. С. 313–314 [Iler R. K. The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica. New York; Chichester; Brisbane; Toronto: John Wiley & Sons, Inc., 1979].
- [10] Catauro M., Renella R., Papale F., Cipriotti S. V. Investigation of bioactivity, biocompatibility and thermal behavior of sol-gel silica glass containing a high PEG percentage // Mater. Sci. Eng. C. Mater. Biol. Appl. 2016. V. 61. P. 51–55. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.11.077>
- [11] Albiero M., Fullin A., Villano G., Biasiolo A., Quarta S., Bernardotto S., Turato C., Ruvoletto M., Fadini G. P., Pontisso P., Morpurgo M. Semisolid

- wet sol-gel silica/hydroxypropyl methyl cellulose formulation for slow release of serpin B3 promotes wound healing *in vivo* // *Pharmaceutics*. 2022. V. 14. N 9. P. 1944–1959.
<https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14091944>
- [12] Костыро В. В., Костыро Я. А. Разработка гидрофильного геля на основе сульфатированного арабиногалактана // *J. Siberian Med. Sci.* 2022. Т. 6. № 1. С. 116–127.
<https://doi.org/10.31549/2542-1174-2022-6-1-116-127>
- [13] Костыро Я. А., Костыро В. В. Исследование фармакологической активности субстанции Агсулар® // *Эксперим. и клин. фармакол.* 2018. Т. 81. № 5. С. 124. <https://doi.org/10.30906/0869-2092-2018-81-5s-1-306>
- [14] Медведева Е. Н., Бабкин В. А., Остроухова Л. А. Арабиногалактан лиственницы — свойства и перспективы использования (Обзор) // *Химия раст. сырья*. 2003. № 1. С. 27–37.
<https://www.elibrary.ru/hypxob>
- [15] Костыро Я. А., Станкевич В. К. Новый подход к синтезу субстанции препарата «Агсулар®» для профилактики и лечения атеросклероза // *Изв. АН. Сер. хим.* 2015. № 7. С. 1576–1580.
<https://www.elibrary.ru/ugukax>
- [Kostyro Ya. A., Stankevich V. K. New approach to the synthesis of an active substance of Agsular® pharmaceutical for the prevention and treatment of atherosclerosis // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2015. V. 64. N 7. P. 1576–1580.
<https://doi.org/10.1007/s11172-015-1044-x>].
- [16] Пат. РФ 2532915 (опубл. 2014). Способ получения сульфатированных производных арабиногалактана, обладающих антикоагулянтной и гиполипидемической активностью.
<https://www.elibrary.ru/ycfinj>
- [17] Кумпаненко И. В., Иванова Н. А., Панин Е. О., Раевская Е. Г., Ковалева Н. Ю., Роцин А. В. Исследование кинетических особенностей бимодального процесса гелеобразования в вязкотекучих жидкостях // *Хим. физика*. 2020. Т. 39. № 2. С. 18–29. <https://doi.org/10.318857/S0207401X20020065>
[Kumpanenko I. V., Ivanova N. A., Panin E. O., Raevskaya E. G., Kovaleva N. Y., Roshchin A. V. Study of the kinetic features of bimodal gelation in viscous flow fluids // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2020. V. 14. N 1. P. 100–110.
<https://doi.org/10.1134/S1990793120010236>].
-

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ОКИСЛИТЕЛЯ НА МАТРИЧНУЮ КОНВЕРСИЮ ПРОПАН-БУТАНОВОЙ СМЕСИ И ДЕГРАДАЦИЮ ФЕХРАЛЕВОЙ МАТРИЦЫ

© А. В. Озерский^{1,2}, В. В. Отнелеченко^{1,3}, А. В. Никитин^{1,2}, И. Г. Фокин¹,
В. С. Арутюнов^{1,2}, С. С. Манохин^{1,4}, И. В. Неласов^{1,4}, Ю. Р. Колобов^{1,4}, И. В. Седов^{1,5}

¹ Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, 142432, г. о. Черноголовка, пр. Академика Семенова, д. 1

² Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, 119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4, корп. 1

³ Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), 141701, г. Долгопрудный, Институтский пер., д. 9

⁴ Тольяттинский государственный университет, 445020, г. Тольятти, ул. Белорусская, д. 14

⁵ Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», 109028, г. Москва, Покровский б-р, д. 11
E-mail: alex.ozersky.1992@gmail.com

Поступила в Редакцию 14 мая 2024 г.

После доработки 16 июля 2024 г.

Принята к публикации 28 августа 2024 г.

Показана стабильность матричной конверсии пропан-бутановой смеси в синтез-газе при использовании в качестве окислителя атмосферного воздуха. Исследовано влияние количества кислорода в окислителе на деградацию материала фехральной матрицы (проволока состава Fe — 23%, Cr — 4%, Al). Выявлено, что устойчивость фехральной проволоки в условиях матричной конверсии пропан-бутановой смеси снижается при увеличении степени обогащения воздуха техническим кислородом. С использованием растровой и просвечивающей электронной микроскопии (с возможностью микрорентгеноспектрального анализа) проведено сравнительное изучение микроструктуры, элементного и фазового состава исследуемого сплава в различных условиях воздействия газовой среды при высокотемпературной конверсии углеводородных газов. С использованием методологии CALPHAD установлен фазовый состав формирующейся оксидной пленки на поверхности фехрала в интервале температур 1000–1500°С.

Ключевые слова: синтез-газ; водород; окислительная конверсия; легкие углеводороды; фехраль; микроструктура; термическая стабильность; термодинамическое моделирование фаз

DOI: 10.31857/S0044461824040042; EDN: PIAEXN

Основную часть водорода и синтез-газа в Российской Федерации получают паровой конверсией метана [1]. Рентабельность этого процесса растет с увеличением объема производства, поскольку при

этом уменьшается его удельная энергоёмкость. Дополнительные преимущества дает совмещение паровой конверсии с другими процессами, позволяющее более эффективно использовать тепловую

энергию, образующуюся на стадии паровой конверсии метана [2]. Однако такие крупнотоннажные газохимические процессы не позволяют вовлекать в переработку большие объемы нетрадиционного газового углеводородного сырья, например, попутный нефтяной газ (ПНГ), значительное количество которого сжигают на факелах [3–5]. Особенно это актуально для попутного нефтяного газа второй и более высоких ступеней сепарации в условиях добычи углеводородов [6]. По данным [5], из-за резкого увеличения добычи попутного нефтяного газа (объем добытого попутного нефтяного газа вырос с 9.1 до 27.4 млрд м³) уровень его утилизации снизился с 90 до 85% в период с 2018 по 2020 г. Проведенный анализ утилизации ПНГ крупнейшими российскими нефтегазовыми компаниями показал, что компании уделяют внимание развитию газохимического сегмента, однако все еще предпочитают более простые, чем переработка в синтез-газ, методы утилизации (закачка попутного нефтяного газа в пласт, генерация электроэнергии, закачка попутного нефтяного газа в единую газотранспортную сеть) [5]. Анализ также выявил тенденцию роста спроса на продукты газохимии как минимум до 2030 г., что подтверждает актуальность развития глубокой переработки углеводородных газов.

Рассматриваются новые альтернативные способы конверсии углеводородов в синтез-газ и водород: каталитическое парциальное окисление [6, 7], различные варианты парциального окисления в сверхадиабатических режимах [8, 9], среди которых можно выделить матричную конверсию углеводородов [10–12]. Матричная конверсия протекает в зоне пламени вблизи поверхности проницаемой для газа матрицы. В результате теплообмена между фронтом пламени и поверхностью матрицы происходит интенсивная рекуперация тепла горячих продуктов конверсии в тело матрицы, и возникают условия, при которых температура пламени может превышать адиабатическую температуру, что позволяет существенно расширить пределы горения и проводить конверсию богатых топливом смесей, которая невозможна в обычных условиях. Матричные конвертеры характеризуются простотой и высокой производительностью по сравнению с традиционными процессами на базе паровой конверсии метана.

В качестве материала матрицы может быть использован любой проницаемый для газа и достаточно термостойкий материал. Например, в [13] для окисления бедных топливом смесей использовалась матрица из хромала, представляющая собой жаростойкий сплав на основе железа, содержащий 17–30%

Cr и 4.5–6.0% Al. Авторы [10] использовали перфорированные керамические пластины с регулярными каналами диаметром 1.2 мм, пенометаллы разной толщины и проницаемости, проволочные сетки и прессованную проволоку (металлический войлок) из тугоплавких сплавов. Применяли также нанесение на рабочую поверхность проницаемой матрицы из пенометалла тонкого керамического покрытия из оксида алюминия толщиной около 200 мкм с использованием многокамерной детонационной установки [10]. Наиболее удачные результаты были получены на тугоплавких пенометаллах и прессованной фехральной проволоке,* которая была изготовлена из сплава состава Fe — 23%, Cr — 4% Al (X23Ю5Т), легированного 0.5% титана. Близкий по составу сплав (Fecralloy)** за пределами РФ используется для изготовления инфракрасных горелок, в которых реализуется похожий принцип рекуперации тепла и устанавливаются подобные процессу матричной конверсии температурные режимы, однако Fecralloy в отличие от X23Ю5Т модифицирован не титаном, а иттрием и цирконием.***

В работах [11, 12] матрица из прессованной фехральной проволоки была успешно использована для матричной конверсии метана техническим кислородом. В экспериментах, проведенных с изменением коэффициента избытка окислителя α в узком диапазоне от 0.34 до 0.36 состав получаемого синтез-газа оставался стабильным в течение 8 ч. При парциальном окислении пропан-бутановой смеси была показана возможность получения синтез-газа окислением воздухом на матрицах, изготовленных из прессованной фехральной проволоки [14] и керамики [15]. Однако при использовании пропан-бутановой смеси не удалось существенно снизить концентрацию балластного азота и перейти на кислород. Была обнаружена проблема деградации фехральной проволоки при матричной конверсии пропан-бутановой смеси воздухом, обогащенным кислородом. Максимально достигнутая концентрация кислорода в окислителе составила около 35%.

Цель работы — оценка влияния содержания кислорода в окислителе на показатели матричной конверсии пропан-бутановой смеси и деградацию прессованной фехральной проволоки (сплав Fe — 23%, Cr — 4%, Al).

* <https://ream-rti.ru/catalog/izdeliya-iz-ppm/nomenklatura-izdeliy-iz-ppm/>

** <https://www.msrgear.com/blog/radiant-burner-stoves-the-ultimate-in-all-weather-performance-and-efficiency/>

*** <https://www.goodfellow.com/global/fecralloy-sizes-foam-1000097536/>

Экспериментальная часть

Окислительную некаталитическую конверсию углеводородных газов проводили при атмосферном давлении в проточном реакторе (рис. 1). Использовали один блок конвертера, второй был заглушен отсечным вентилем 15. Матрица была изготовлена ООО «РЕАМ-РТИ» из проволоки из сплава Х23Ю5Т толщиной 0.2 мм.* Согласно каталогу ООО «РЕАМ-РТИ», прессованный проволочный материал представляет собой проволочную структуру, которая в результате холодного прессования образует про-

ницаемую во всех направлениях открытопористую систему с требуемыми механическими, физическими и гидродинамическими характеристиками, а именно: плотностью, порозностью, излучательной способностью.

Использовали пропан-бутановую смесь марки СПБТ по ГОСТ 20448–90 (ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез»).** Воздух нагнетался компрессором (ALUP-Kompressoren). Кислород состава: O_2 — 99.5 об% и N_2 — 0.5 об% — был получен на криогенной станции Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицин-

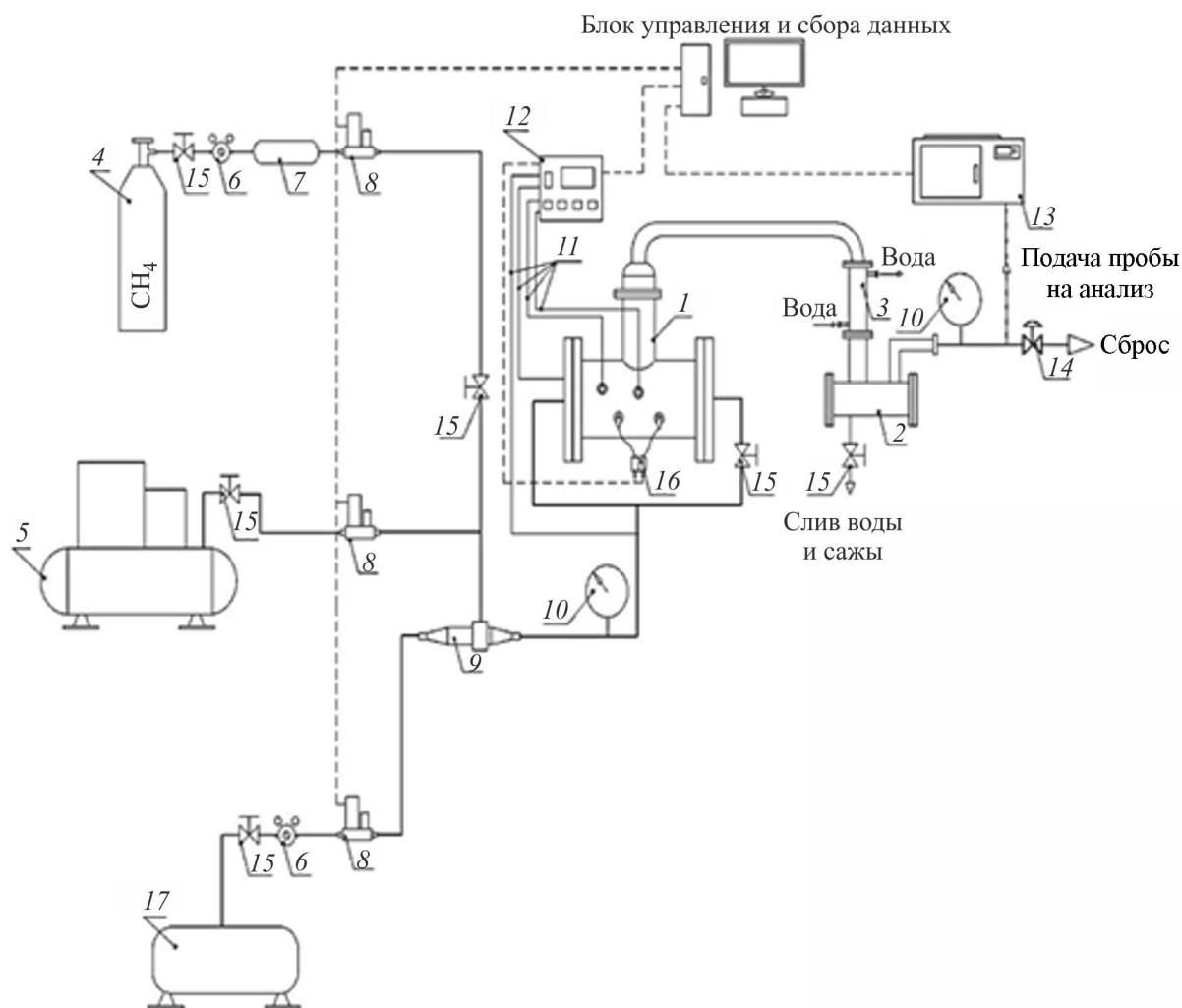


Рис. 1. Схема установки матричной конверсии пропан-бутановой смеси.

1 — матричный конвертер, 2 — сажеборник, 3 — водяной холодильник, 4 — рампа газовая, 5 — компрессор воздушный, 6 — редуктор газовый, 7 — ресивер газовый, 8 — регулятор расхода газа, 9 — смеситель газов, 10 — манометр, 11 — термопара, 12 — аналого-цифровой преобразователь, 13 — хроматограф газовый марки Кристалл-500, 14 — вентиль тонкой регулировки, 15 — кран шаровой отсечной, 16 — система поджига, 17 — газгольдер с пропан-бутановой смесью.

* ГОСТ 12766.1–90. Проволока из прецизионных сплавов с высоким электрическим сопротивлением.

** ГОСТ 20448–90. Газы углеводородные сжиженные топливные для коммунально-бытового потребления.

ской химии Российской академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН).

Объемную подачу пропан-бутановой смеси, кислорода и воздуха задавали регуляторами расхода газа δ (Bronkhorst High-Tech). Регулятор расхода, который управлял подачей пропан-бутановой смеси, был откалиброван на метан, поэтому реальный расход углеводородной смеси несколько отличался от заданного. Остальные регуляторы расхода газов были настроены на соответствующие газы (воздух и кислород).

Диаметр матрицы составлял 200 мм. С обеих сторон матрицы была установлена апертура диаметром 175 мм (рис. 2, *а*). Температура различных зон реактора измерялась четырьмя высокотемпературными термомпарами типа КТХА (кабельный термопреобразователь хромель-алюмелевый) диаметром 1 мм (изготовитель ООО «ПК «Тесей»). Регистрировалась температура газового потока перед матрицей Т-1, температура входной стороны матрицы Т-2, температура у рабочей поверхности матрицы Т-3 и температура выходящего из матричного блока синтез-газа Т-4 (рис. 2, *б*). Термомпара Т-3 касалась поверхности матрицы, располагаясь в направляющем патрубке.

Состав газовых смесей определяли газохроматографическим методом на хроматографе Хроматэк-Кристалл 5000.2 (ЗАО СКБ «Хроматэк») и стационарном газоанализаторе SWG 200⁻¹ (MRU GmbH). Оснащенный тремя параллельными аналитическими

каналами хроматограф Хроматэк-Кристалл 5000.2 позволяет одновременно регистрировать все основные компоненты газовых потоков. В канале с пламенно-ионизационным детектором анализировались углеводороды с длиной углеродной цепи от 1 до 5 атомов. В каналах с детекторами по теплопроводности анализировались CO_2 (первый детектор) и H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO (второй детектор). Для ввода проб применялись автоматические краны-дозаторы. Объем отбираемой пробы в канале с пламенно-ионизационным детектором составлял 0.1 мл, в каналах с детекторами по теплопроводности — 1 мл. Канал с пламенно-ионизационным детектором: температура детектора 200°C, расход водорода 20 мл·мин⁻¹, расход газа-носителя (гелий) 45 мл·мин⁻¹, деление потока 1/10, колонка PLOT с пористым слоем сорбента GS-GASPRO, 60 м × 0.32 мм, 113-4362 (Agilent Technologies). Канал для определения концентрации CO_2 : расход газа-носителя (гелий) 20 мл·мин⁻¹, колонка 3 м × 3 мм СаХ 0.2–0.4 мм, температура детектора 200°C. Канал для определения концентраций H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO : расход газа-носителя (аргон) 20 мл·мин⁻¹, колонка Hauser R 80/100 меш, длина 3 м, внутренний диаметр 2 мм, температура детектора 200°C. Хроматографический анализ проводили при программированном режиме термостата колонок: поддержание температуры 80°C в течение 10 мин, далее нагрев до 180°C со скоростью 10 град·мин⁻¹. Погрешность хроматографических измерений составляла 5 отн%.

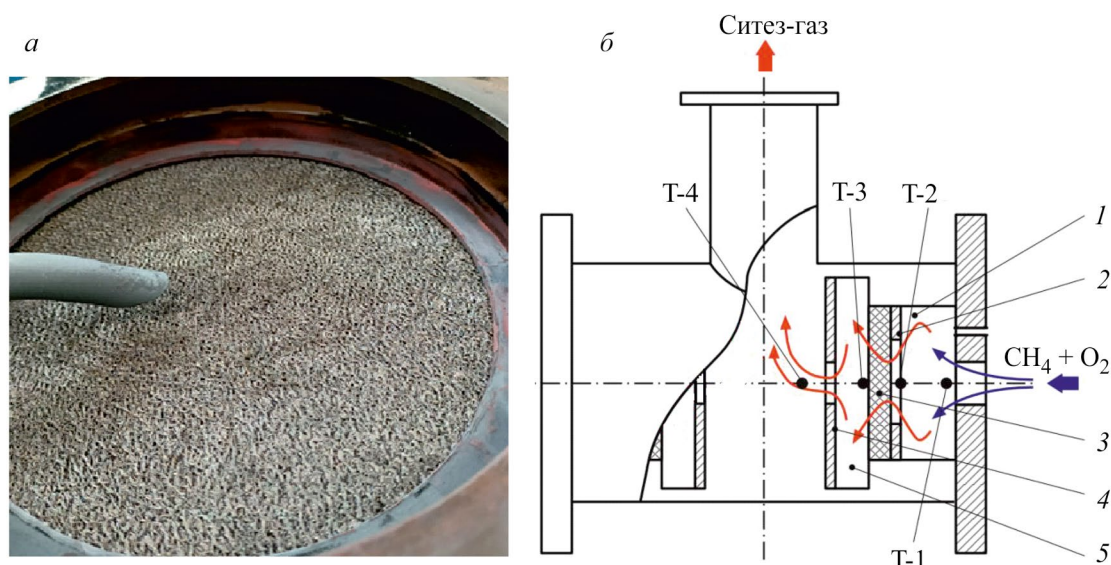


Рис. 2. Фотография рабочей поверхности матрицы (*а*) и схема матричного конвертера с указанием расположения термомпар и направления движения газовых потоков (*б*).

1 — камера смешения; 2 — фиксирующее кольцо; 3 — матрица; 4 — апертура; 5 — корпус; Т-1, Т-2, Т-3, Т-4 — термомпары, расположенные в камере смешения, вблизи нерабочей/входной стороны матрицы, рабочей стороны матрицы, между кранами соответственно.

Стационарный газоанализатор SWG 200⁻¹ позволяет измерять концентрации основных компонентов получаемого синтез-газа (H₂, CO, CO₂, O₂, CH₄) в режиме online. На детекторе по теплопроводности анализируется H₂. Для детектирования CO, CO₂, CH₄ используется инфракрасный сенсор. Концентрация O₂ измеряется на электрохимическом модуле. Погрешность измерения газоанализатором концентрации компонентов составляет 0.05 об%.

Расчет концентрации ацетилена проводили с использованием концентрации этилена по формуле

$$c_{C_2H_2} = Q_{C_2H_2} M_{C_2H_2} \frac{c_{C_2H_4}}{Q_{C_2H_4} M_{C_2H_4}}, \quad (1)$$

где $M_{C_2H_2}$ — молекулярная масса ацетилена, $M_{C_2H_4}$ — молекулярная масса этилена, $Q_{C_2H_2}$ — площадь пика ацетилена, $Q_{C_2H_4}$ — площадь пика этилена, $c_{C_2H_2}$ — концентрация ацетилена в осушенном синтез-газе, $c_{C_2H_4}$ — концентрация этилена в осушенном синтез-газе.

Коэффициент избытка окислителя α рассчитывали по формуле

$$\alpha = \frac{c_{O_2}^0}{\Sigma(n + 0.25m)c_{C_nH_m}}, \quad (2)$$

где $c_{O_2}^0$ — концентрация кислорода в исходной газовой смеси, $c_{C_nH_m}$ — концентрации соответствующих компонентов углеводородной смеси.

$$\eta_C = \frac{(c_{CO} + c_{CO_2} + c_{CH_4} + 2c_{C_2H_6} + 2c_{C_2H_4} + 2c_{C_2H_2} + 3c_{C_3H_6})c_{N_2}^0}{(c_{CH_4}^0 + 2c_{C_2H_6}^0 + 3c_{C_3H_8}^0 + 4c_{n-C_4H_{10}}^0 + 4c_{i-C_4H_{10}}^0)c_{N_2}}. \quad (7)$$

Расчет баланса по атомам углерода рассчитывали по формуле

$$\eta_H = \frac{(2c_{H_2O}^{по O_2} + 4c_{CH_4} + 6c_{C_2H_6} + 4c_{C_2H_4} + 3c_{C_2H_2} + 6c_{C_3H_6} + 2c_{H_2})c_{N_2}^0}{(4c_{CH_4}^0 + 6c_{C_2H_6}^0 + 8c_{C_3H_8}^0 + 10c_{n-C_4H_{10}}^0 + 10c_{i-C_4H_{10}}^0)c_{N_2}}. \quad (8)$$

Термодинамические расчеты и построение фазовых диаграмм исследуемых систем проводили методом CALPHAD (CALculation of PHAse Diagrams),* который представляет собой инструмент для построения фазовых диаграмм и термодинамических свойств многокомпонентных систем. Этот метод реализован в программном комплексе Thermocalc, предназначенном для термодинамического моделирования и расчета фазовых диаграмм, термодинамических свойств и микроструктур материалов, описание которого можно найти в [16].

Методом сфокусированного ионного пучка в колонне растрового электронного микроскопа была

Расчет концентрации кислорода ω проводился по формуле

$$\omega = \frac{V(O_2) + V(\text{воздуха}) \cdot 0.21}{V(O_2) + V(\text{воздуха})} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где $V(O_2)$ и $V(\text{воздуха})$ — соответствующие расходы, заданные регуляторами расхода газов.

Селективность образования (S) CO и CO₂ по кислороду рассчитывали с учетом практически полной конверсии кислорода:

$$S_i^{по O} = \frac{c_i^{пол} n_i^O c_{N_2}^0}{c_{O_2}^0 c_{N_2}} \cdot 100\%, \quad (4)$$

где n_i^O — количество атомов кислорода в CO и CO₂ соответственно.

Селективность образования паров воды рассчитывали по формуле

$$S_{H_2O}^{по O} = 100\% - S_{CO_2}^{по O_2} - S_{CO}^{по O_2}. \quad (5)$$

Концентрация паров воды была рассчитана по формуле

$$c_{H_2O}^{по O} = 2c_{O_2} S_{H_2O}^{по O_2} \frac{c_{N_2}^0}{c_{N_2}}. \quad (6)$$

Расчет баланса по атомам водорода рассчитывали по формуле

подготовлена тонкая фольга из приповерхностного слоя образца для исследования методом просвечивающей электронной микроскопии.

Обсуждение результатов

Парциальное окисление углеводородов при матричной конверсии протекает по радикально-цепному механизму с большим количеством прямых и обратных реакций. В связи с этим даже незначительное изменение состава пропан-бутановой смеси приводило к изменению соотношения расходов реагентов и основного параметра процесса — температуры на рабочей стороне матрицы. Следует отметить, что отличие суммы концентраций компонентов от 100% связано

* <https://calphad.org/>

с погрешностью анализа. Содержание углеводородов C_{5+} было ниже значения погрешности измерения.

При матричной конверсии пропан-бутановой смеси наблюдается практически полная конверсия кислорода и углеводородов C_{2+} (табл. 1). Несоответствие стехиометрических количеств расхода реагентов выходу продуктов небольшое, что свидетельствует о незначительном образовании твердого углерода. Таким образом, основными углеродсодержащими продуктами являются CO_2 , CO . Концентрация компонентов синтез-газа CO_2 , CO и H_2 изменялась в интервале 5.7–6.5, 11.1–12.9 и 12.8–14.9 об% соответственно.

Повышение температуры входной стороны матрицы, вероятно, связано с кондуктивным теплопереносом через стенки конвертера и в меньшей степени через тело матрицы, сквозь которую проходит исходная газовая смесь. В течение 120 мин процесс выходит на стационарный режим, который может поддерживаться в этих условиях продолжительное время. Во время эксперимента проводилась незначительная корректировка расходов топлива. Так, после достижения стационарного режима в экспериментах продолжительностью 8 ч (В8) изменения составляли 0.66 и 0.13% для пропан-бутановой смеси и воздуха соответственно. На поверхности рабочей стороны матрицы при времени эксперимента менее 120 мин наблюдались незначительные изменения температуры (рис. 3), однако при стабилизации параметров процесса эта температура становится постоянной (около $1000^\circ C$).

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что при матричной конверсии пропан-бутановой смеси воздухом в довольно жестких условиях ($\alpha = 0.58\text{--}0.64$) процесс стабилен во вре-

мени. Некоторые колебания температуры и отношения CO/CO_2 в течение одного эксперимента можно объяснить колебанием давления в ресивере. Можно также отметить отсутствие деградации материала фехральной матрицы в этих условиях в течение 32 ч. При указанной длительности эксперимента толщина окисленного слоя составила порядка 2 мкм.

Ранее [11, 12] было показано, что при матричной конверсии метана переход с воздуха на технический кислород сопровождался интенсификацией процесса. При этом повышалась температура рабочей стороны матрицы, пламя проскакивало в камеру смешения конвертера, наблюдались локальные перегревы матрицы.

В ходе настоящей работы добиться стационарного режима протекания процесса при использовании в качестве окислителя технического кислорода не удалось (рис. 5, 6; табл. 2, 3), для поддержания постоянной температуры матрицы около $1000^\circ C$ приходилось изменять объемные расходы кислорода, воздуха и пропан-бутановой смеси в ходе проведения эксперимента (табл. 2). Следует отметить, что с увеличением продолжительности эксперимента поддерживать постоянную температуру на рабочей стороне матрицы становилось все сложнее, что, вероятно, связано с постепенной деградацией фехральной проволоки в центре матрицы.

При матричной конверсии пропан-бутановой смеси с использованием воздуха, обогащенного кислородом, наивысшая температура нерабочей стороны матрицы была зафиксирована в эксперименте ОВЗ, в котором была предпринята попытка перейти на чистый кислород (рис. 4). Расход воздуха был уменьшен до $3.5 \text{ nm}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$ при расходе кислорода $2.4 \text{ nm}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$.

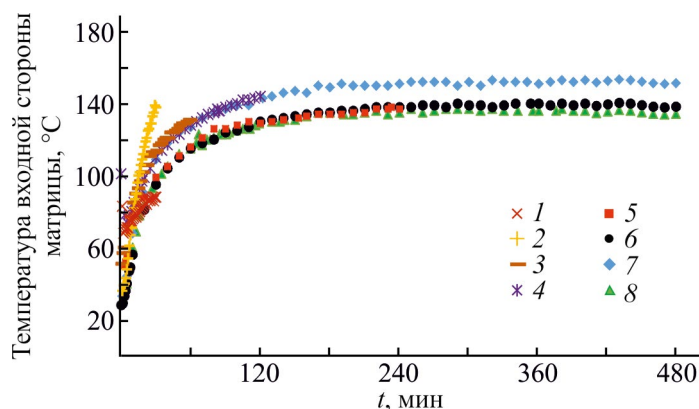


Рис. 3. Зависимость температуры входной стороны матрицы от времени проведения экспериментов.

1 — расход воздуха $12.0 \text{ nm}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$, $\alpha = 0.58$; 2 — расход воздуха $12.0 \text{ nm}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$, $\alpha = 0.59$; 3 — расход воздуха $11.5 \text{ nm}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$, $\alpha = 0.63$; 4 — расход воздуха $12.0 \text{ nm}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$, $\alpha = 0.59\text{--}0.63$; 5 — расход воздуха $12.0 \text{ nm}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$, $\alpha = 0.60\text{--}0.64$; 6 — расход воздуха $12.0 \text{ nm}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$, $\alpha = 0.60$; 7 — расход воздуха $12.0 \text{ nm}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$, $\alpha = 0.62$; 8 — расход воздуха $11.3 \text{ nm}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$, $\alpha = 0.61$.

Таблица 1

Условия проведения экспериментов, полученные результаты экспериментов по матричной конверсии пропан-бутановой смеси воздухом

Опыт	Время работы матрицы, ч		Расход воздуха, $\text{м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$	α	Состав исходной смеси, мол%										Состав влажного синтез-газа, мол%								Баланс*	
	еди- ничный опыт	суммарное время работы матрицы			CO_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$i\text{-C}_4\text{H}_{10}$	O_2	N_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_2	C_3H_6	CO_2	CO	H_2	N_2	H_2O^{**}	H	C	
B1	0.5	0.5	12.0	0.58	0.11	0.10	0.60	4.78	0.57	0.55	19.4	72.1	0.13	0.01	0.03	0	5.7	13.6	12.5	69.6	12.42	0.98	1.00	
B2	0.5	1	12.0	0.59	0.14	0.08	0.56	4.58	0.57	0.55	19.1	71.2	0.07	0	0.01	0	6.5	13.3	12.3	69.2	10.79	0.93	1.05	
B3	1	2	11.5	0.63	0.12	0.07	0.53	4.4	0.54	0.53	19.5	73.0	0.06	0.01	0.01	0	6.01	13.1	11.6	71.1	12.96	1.03	1.05	
B4	2	4	12.0	0.60	0.06	0.05	0.49	4.51	0.6	0.56	19.1	71.9	0.1	0.01	0.01	0.10	5.65	14.3	13.1	69.0	11.04	1.01	1.10	
B4	4	8	12.0	0.59	0.09	0.05	0.50	4.54	0.61	0.57	19	72.2	0.1	0.01	0.01	0.01	5.6	13.9	12.9	68.5	10.98	0.99	1.06	
B5	4	8	12.0	0.63	0.17	0.04	0.46	4.31	0.59	0.54	19.1	72.0	0.08	0.01	0.01	0.01	6.03	13.4	12.0	70.1	11.81	1.01	1.08	
B5	8	16	12.0	0.64	0.08	0.04	0.48	4.32	0.56	0.54	19.4	71.8	0.09	0.01	0.01	0	5.9	13.7	12.5	69.0	11.78	1.05	1.12	
B5	8	16	12.0	0.60	0.06	0.04	0.49	4.55	0.61	0.56	19.2	72.3	0.06	0.01	0.01	0.03	5.72	14	12.8	68.4	10.9	0.99	1.08	
B6	8	16	12.0	0.60	0.06	0.03	0.43	4.47	0.65	0.58	19.3	71.0	0.1	0.01	0.02	0.01	5.6	14	12.9	67.8	11.59	1.02	1.08	
B6	8	24	12.0	0.60	0.06	0.03	0.43	4.47	0.65	0.58	19.3	71.0	0.1	0.01	0.02	0	5.57	14	12.8	67.3	11.4	1.02	1.08	
B7	8	24	12.0	0.62	0.1	0.02	0.39	4.31	0.64	0.58	19	70.9	0.1	0.01	0.01	0.01	6.3	12.9	11.1	69.3	11.63	0.96	1.06	
B7	8	32	12.0	0.62	0.1	0.02	0.39	4.31	0.64	0.58	19	70.9	0.1	0.01	0.01	0	6.26	12.8	11.1	69.0	11.67	0.96	1.06	
B8	8	32	11.3	0.61	0.05	0.01	0.38	4.48	0.65	0.59	19.3	71.3	0.14	0.01	0.03	0.03	5.74	13.9	12.3	68.0	11.43	1.00	1.09	

* Баланс по атомам H и C рассчитан с учетом полной конверсии кислорода и при пренебрежении образованием оксигенатов.

** Указана расчетная концентрация воды.

Таблица 2

Основные параметры экспериментов по оценке степени деградации материала матриц из прессованной фехральной проволоки при матричной конверсии пропан-бутановой смеси воздухом, обогащенным кислородом

Опыт	Длительность эксперимента, ч		Расход, заданный на регуляторах расхода газов, $\text{нм}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$		
	текущий	всего	пропан-бутановая смесь	O_2	воздух
OB1	0.5	0.5	1.90–2.02	0.30–0.60	7–11.20
OB2	0.5	1.0	2.00	0.20–1.10	4.00–7.00
OB3	1.0	2.0	2.00–3.75	0.20–2.50	3.50–11.50
OB4	1.4	3.4	3.60–5.00	1.75–2.40	3.95–7.00
OB5	4.0	7.4	2.75–3.54	1.00–1.95	6.75–11.10
OB6	6.7	14.1	2.20–3.45	0.25–1.43	10.65–12.00

Повышение температуры входной стороны матрицы связано с тем, что при уменьшении подачи воздуха и увеличении подачи кислорода происходит снижение линейной скорости подаваемой газовой смеси. В результате увеличивается интенсивность процесса, растет вклад кондуктивной теплопередачи через тело

матрицы и снижается доля конвективных потерь тепла из тела матрицы. Наивысшее содержание кислорода ϕ в окислителе составило 53.0% (рис. 5).

С увеличением содержания кислорода в окислителе концентрация CO_2 остается практически постоянной, т. е. затраты энергии, необходимые для

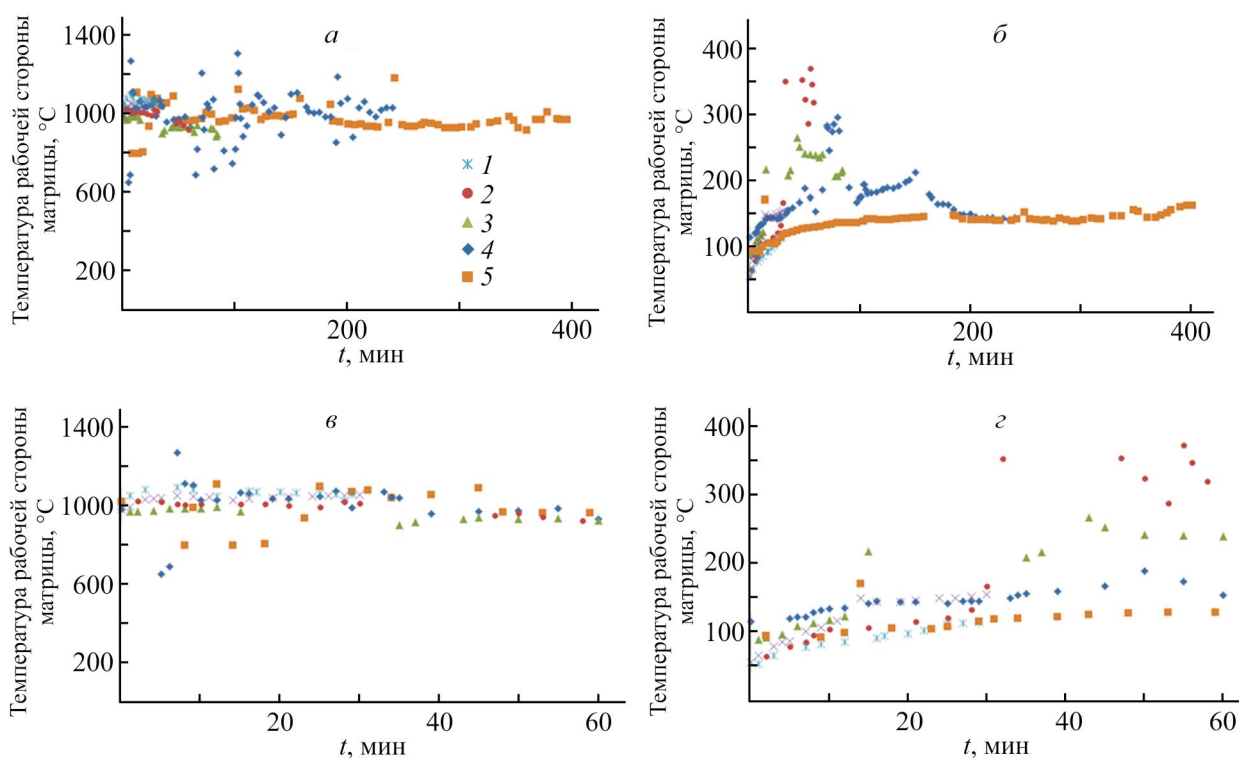


Рис. 4. Изменение температуры с течением времени: *a* — рабочей стороны матрицы (T_3), интервал 0–400 мин; *б* — рабочей стороны матрицы (T_3), интервал 0–60 мин; *в* — входной стороны матрицы (T_2), интервал 0–400 мин; *г* — входной стороны матрицы (T_2), интервал 0–60 мин.

1 — расход пропан-бутановой смеси $2.00 \text{ нм}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$, расход O_2 $0.20\text{--}1.10 \text{ нм}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$, расход воздуха $4.00\text{--}7.00 \text{ нм}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$; 2 — расход пропан-бутановой смеси $2.00\text{--}3.75 \text{ нм}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$, расход O_2 $0.20\text{--}2.50 \text{ нм}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$, расход воздуха $3.50\text{--}11.50 \text{ нм}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$; 3 — расход пропан-бутановой смеси $3.60\text{--}5.00 \text{ нм}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$, расход O_2 $1.75\text{--}2.40 \text{ нм}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$, расход воздуха $3.95\text{--}7.00 \text{ нм}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$; 4 — расход пропан-бутановой смеси $2.75\text{--}3.54 \text{ нм}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$, расход O_2 $1.00\text{--}1.95 \text{ нм}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$, расход воздуха $6.75\text{--}11.10 \text{ нм}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$; 5 — расход пропан-бутановой смеси $2.20\text{--}3.45 \text{ нм}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$, расход O_2 $0.25\text{--}1.43 \text{ нм}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$, расход воздуха $10.65\text{--}12.00 \text{ нм}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$. Указанные расходы были заданы на регуляторах расхода газов.

Таблица 3
Параметры испытаний матричной конверсии пропан-бутановой смеси воздухом, обогащенным кислородом (эксперимент ОВ6)

Время, мин	Объемный расход газов, нм ³ ·ч ⁻¹			Коэффициент избытка окислителя α	Состав смеси, мол%												
	воздух	пропан- бутановая смесь	O ₂		CO ₂	CH ₄	n-C ₄ H ₁₀	i-C ₄ H ₁₀	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	O ₂	N ₂	H ₂	CO	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₆
209	11.00	3.19	1.22	0.49	0.05	0.03	1.12	1.02	7.07	0.44	24.83	62.58	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.	0.44
276	11.00	3.21	1.24	0.48	0.33	0.03	1.06	0.96	6.66	0.40	23.12	61.27	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.	0.40
78	11.00	3.07	1.17		5.03	0.53					0.36	53.54	22.06	20.56	0.04	0.09	0.001
163	11.00	3.13	1.19		4.93	0.57					0.40	52.67	21.83	20.29	0.05	0.12	0.001
310	11.00	3.21	1.24		4.85	0.59					0.22	51.81	22.59	20.76	0.07	0.18	0.005

Исходная газовая смесь

Осушенный синтез-газ (отбор после водяного холодильника 3)

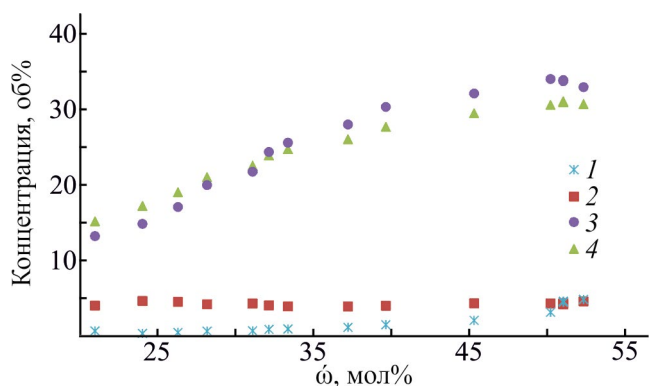


Рис. 5. Зависимость концентрации компонентов синтез-газа от концентрации кислорода в окислителе.

CH₄ — 1, CO₂ — 2, H₂ — 3, CO — 4.

Концентрации компонентов синтез-газа определены на основе показаний газоанализатора.

поддержания процесса при различном содержании азота, близки. Концентрация целевых компонентов синтез-газа (H₂ и CO) при увеличении ω растет. Отношение концентраций H₂/CO увеличивалось при снижении концентрации балластного азота, становясь больше 1. Таким образом, обогащение окислителя кислородом позволяет увеличить содержание CO и H₂ в получаемой смеси газов. Несмотря на различие в значении α в эксперименте ОВ6 (около 0.48) и в серии В1–В7 (от 0.58 до 0.64), на основании данных табл. 2 и 3 можно сделать предположение, что при переходе на технический кислород в результате повышения температуры конверсии происходит увеличение вклада термических процессов, продуктом которых является ацетилен. Так, хроматографически определенное содержание ацетилена в эксперименте ОВ6 составило от 0.09 до 0.18 об%, а в серии экспериментов с окислением атмосферным воздухом диапазон концентрации ацетилена в получаемом синтез-газе составил 0.01–0.03 об%. Повышение содержания ацетилена при обогащении воздуха кислородом, вероятно, связано с изменением температурного режима

при снижении концентрации балластного азота. При матричной конверсии метана проблему повышения концентрации ацетилена при обогащении воздуха кислородом удалось частично решить за счет подачи водяного пара в исходную смесь [17].

При обогащении окислителя кислородом деградация фехральной проволоки в центре матрицы протекает с большей скоростью в сравнении с не обогащенным кислородом воздухом. В этом случае толщина оксидного слоя значительно больше соответствующей в условиях необогащенного кислородом среды при сопоставимых значениях времени эксперимента. Например, после 14 ч эксплуатации в обогащенной кислородом воздушной среде толщина оксидного слоя составляет 4–6 мкм (рис. 7, б; 8), в то время как в образце после эксплуатации в необогащенном кислородом воздухе методом растровой электронной микроскопии оксидный слой обнаружить не удалось, т. е. его толщина меньше 1 мкм.

Рассматриваемый оксидный слой имеет сложное строение и состоит из двух подслоев: оксида хрома на внешней поверхности образца проволоки и оксида алюминия под ним. Толщина оксидного слоя на основе хрома составляет 3–4 мкм, а толщина слоя оксида алюминия — 1–2 мкм (рис. 7, табл. 4).

Таблица 4

Состав элементов в частицах, присутствующих в сплаве системы Fe–Cr–Al после 14 ч эксплуатации в обогащенной кислородом среде

Частицы оксидов железа и хрома	Fe	Cr	Si	Al	O
	мас%	44.31	24.14	6.65	10.16
ат%	28.42	16.62	8.49	13.49	32.98
Частицы оксида алюминия	Fe	Cr	Si	Al	O
	мас%	26.24	12.35	6.78	39.49
ат%	13.99	7.07	7.19	43.58	28.16

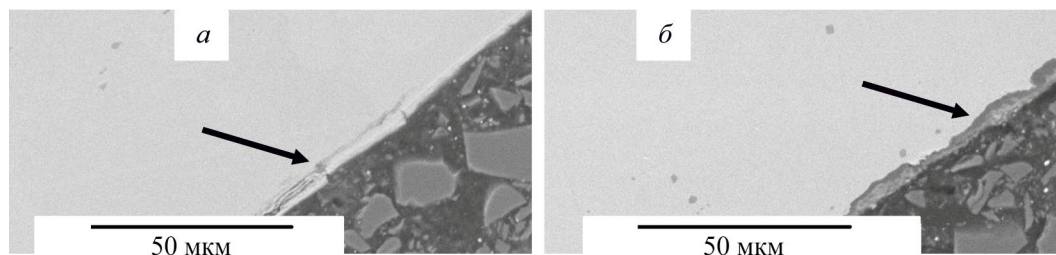


Рис. 6. Изображения оксидного слоя на поверхности проволоки сплава системы Fe–Cr–Al после эксплуатации матрицы конвертора в обогащенной кислородом среде при 1000°C в течение 4 (а), 14 ч (б), полученные методом растровой электронной микроскопии.

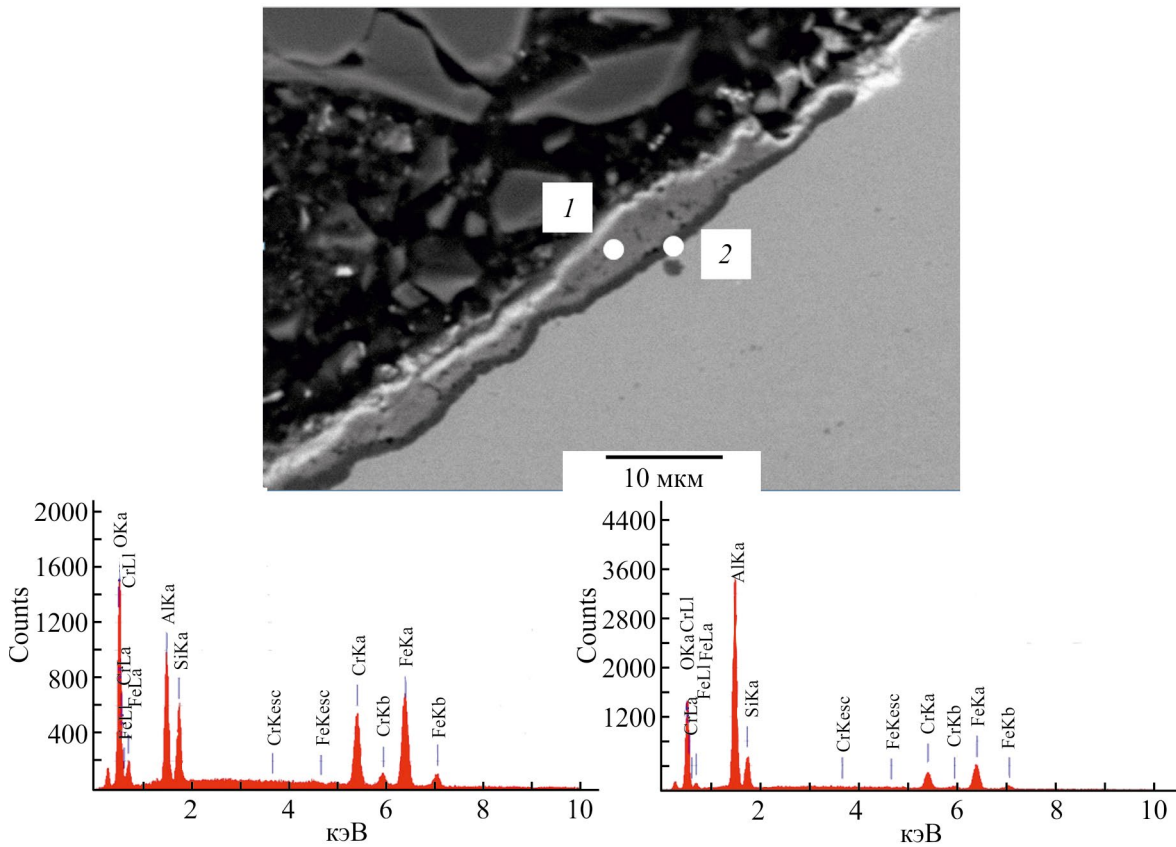


Рис. 7. Изображение образца сплава системы Fe–Cr–Al после 14 ч эксплуатации в обогащенной кислородом среде, полученное методом растровой электронной микроскопии.

1 — съемка с частицы оксидов железа и хрома, 2 — с частицы оксида алюминия.

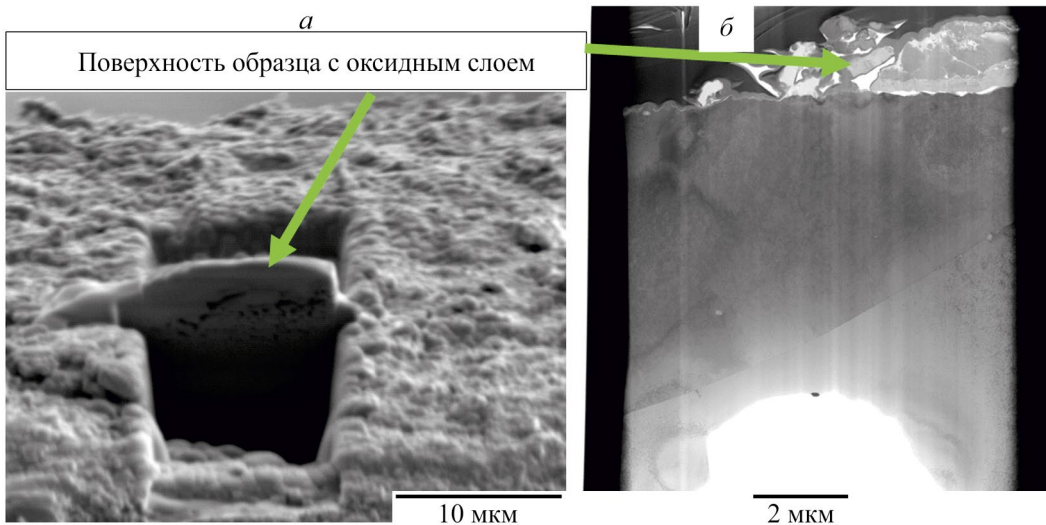


Рис. 8. Общий вид образца сплава системы Fe–Cr–Al после 2 ч эксплуатации в обогащенной кислородом среде, стрелкой показана область изготовления тонкой фольги (а); общий вид тонкой фольги в просвечивающем электронном микроскопе (б).

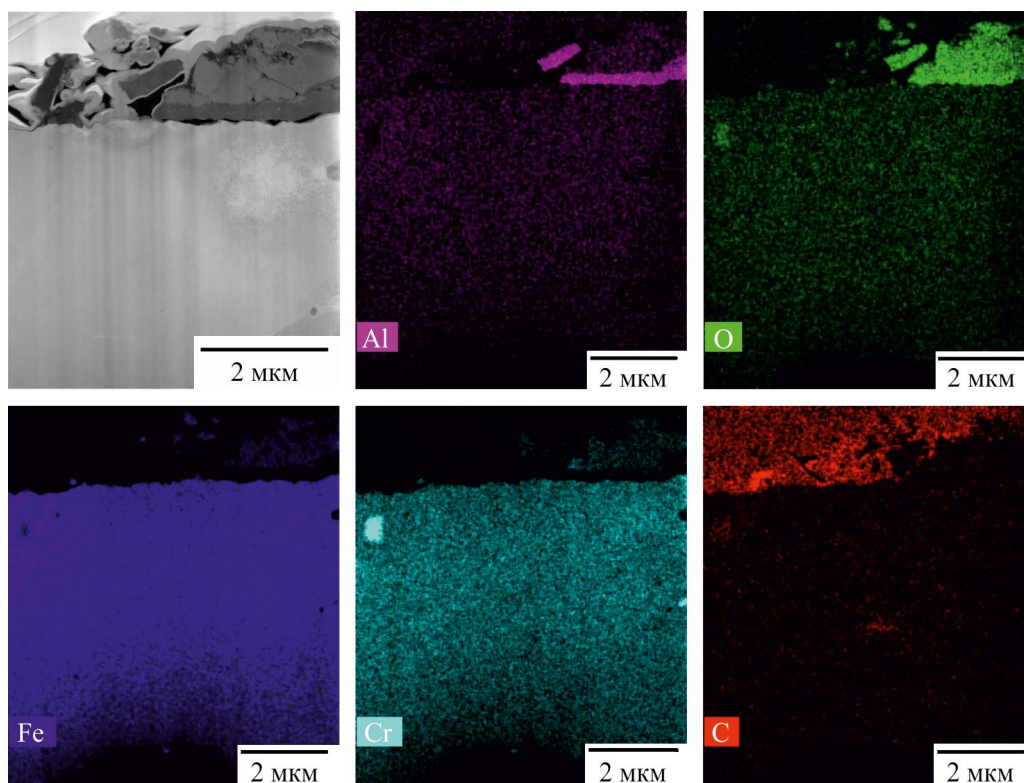


Рис. 9. Карты распределения алюминия, углерода, железа, хрома и кислорода.

Изображения получены методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии в просвечивающем электронном микроскопе.

Согласно данным о распределении элементов в заданной области тонкой фольги, полученным методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии в просвечивающем растровом электронном микроскопе, на поверхности образца уже на ранней стадии эксплуатации матрицы формируется слой оксида алюминия толщиной 300–500 нм (рис. 8), который является защитным барьером для проникновения кислорода из внешней среды с последующим формированием оксидных фаз на основе железа (рис. 9).

Устойчивость к воздействию внешней среды и соответственно рабочий ресурс проволоочной матрицы в установках для конверсии углеводородных газов во многом определяются процессами формирования оксидной пленки на поверхности матрицы и ее деградации при повышенных температурах в процессе эксплуатации. С использованием методологии CALPHAD в настоящей работе проведено исследование изменения фазового состава формирующейся оксидной пленки в интервале температур 1000–1500 К для различных концентраций компонентов. Установлено, что предельной температурой эксплуатации, при которой сформированный оксидный слой

не претерпевает фазовых переходов, и, следовательно, можно предполагать уменьшение склонности к их растрескиванию при фазовых переходах: Fe_2Cr (переход из σ -фазы в объемно-центрированную кубическую решетку), SiO_2 (переход кварц–тридимит) (рис. 10, а), а также плавление обогащенных алюминием частиц (Cr, Fe)–Si (рис. 10, б), является температура 1100 К.

Результаты настоящей работы показывают, что для перехода на технический кислород в процессе матричной конверсии пропан-бутановой смеси необходимы дальнейшие исследования процесса при более высокой скорости подачи кислорода и пропан-бутановой смеси, а также подачи водяного пара в исходную смесь. Однако при этом будет увеличиваться удельное тепловыделение на поверхности матрицы, и в этом случае для нее потребуется более устойчивый к высоким температурам материал. Так как деградация материала произошла преимущественно в центре матрицы, возможно, ее удастся избежать, усовершенствовав способ подачи газовой смеси в камеру смешения, при котором распределение скоростей газового потока по сечению матрицы будет более равномерным.

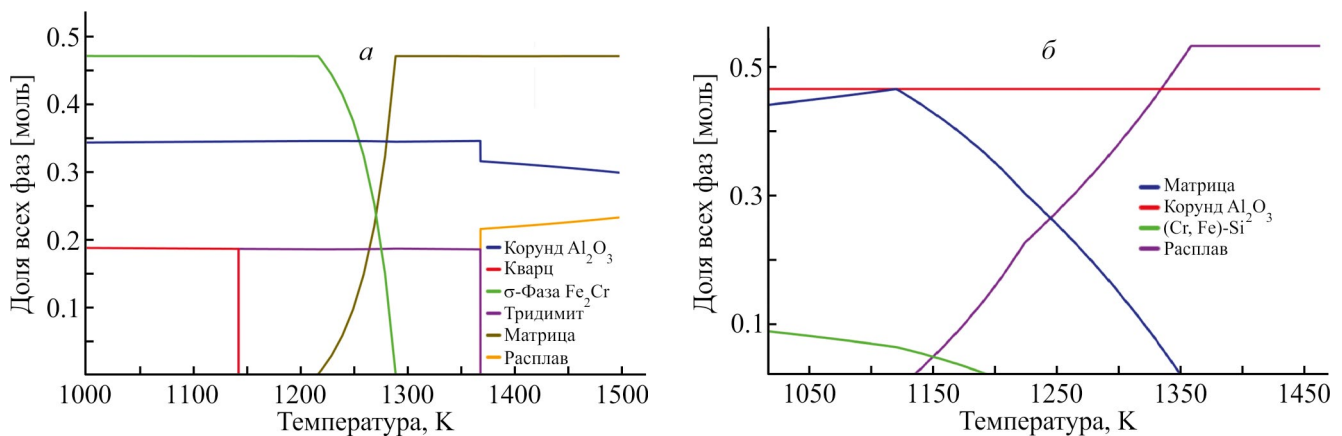


Рис. 10. Изменение молярной доли фаз в частицах, обогащенных хромом (а), алюминием (б), в интервале температур 1000–1500 К.

Выводы

Показано, что устойчивость к воздействию внешней среды и соответственно рабочий ресурс проволоочной матрицы из фехраля в установках для процесса матричной конверсии пропан-бутановой смеси в синтез-газ во многом определяется наличием защитного оксидного слоя на основе алюминия, при этом в диапазоне значений коэффициента избытка окислителя α от 0.58 до 0.64 с суммарным временем экспериментов 64 ч показаны хорошая управляемость процесса и его стабильность во времени без разрушения материала матрицы. При обогащении окислителя кислородом максимально достигнутое при сохранении стабильного режима процесса содержание кислорода в окислителе составило ~53%. Установлено, что в этих условиях деградация фехральной проволоки в центре матрицы протекает на порядок быстрее в сравнении с не обогащенным кислородом воздухом. Методами термодинамического моделирования фаз установлено, что рекомендуемая предельная температура эксплуатации исследуемого сплава, при которой сформированный оксидный слой не претерпевает фазовых переходов, плавления вторых фаз и соответственно имеет меньшую склонность к деградации структуры и механических свойств, является температура порядка 830°C (≈ 1100 К).

Финансирование работы

Работа в части исследования структуры сплава выполнена по государственному заданию FFSG-2024-0016, № государственной регистрации 124020500064-2, а в части теоретических расчетов — при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00324).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

А. В. Озерский — проведение экспериментов матричной конверсии пропан-бутановой смеси, обработка и анализ полученных результатов; В. В. Отнелъченко — проведение экспериментов матричной конверсии пропан-бутановой смеси; А. В. Никитин — проведение экспериментов матричной конверсии пропан-бутановой смеси, анализ результатов исследования по матричной конверсии; И. Г. Фокин — анализ и интерпретация экспериментальных результатов (по матричной конверсии); В. С. Арутюнов — постановка задачи в части работы по матричной конверсии пропан-бутановой смеси; С. С. Манохин — анализ результатов физико-химических исследований структуры фехраля; И. В. Неласов — проведение исследования изменения фазового состава с использованием методологии CALPHAD, анализ и интерпретация полученных результатов; Ю. Р. Колобов — постановка задач исследования по изучению деградации фехральной проволоки; И. В. Седов — литературный обзор по теме исследования.

Информация об авторах

Озерский Алексей Валериевич, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6765-1401>
Отнелъченко Вадим Викторович
ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-3045-8846>
Никитин Алексей Витальевич, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8236-3854>

Фокин Илья Геннадьевич, к.т.н.
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3652-2575>
 Арутюнов Владимир Сергеевич, д.х.н., проф.
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0339-0297>
 Манохин Сергей Сергеевич, к.т.н.
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1683-5614>
 Колобов Юрий Романович, д.ф.-м.н., проф.
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9645-9999>
 Неласов Иван Викторович, к.ф.-м.н.
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6305-8985>
 Седов Игорь Владимирович, к.х.н.
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9648-4895>

Список литературы

- [1] Якубсон К. И. Перспективы производства и использования водорода как одно из направлений развития низкоуглеродной экономики в Российской Федерации (обзор) // ЖПХ. 2020. Т. 93. № 12. С. 1675–1695.
<https://doi.org/10.31857/S0044461820120014>
 [Yakubson K. I. Prospects for production and use of hydrogen as one of directions of the development of low-carbon economy in the Russian Federation // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. N 12. P. 1775–1795].
- [2] Kolos G., Gritsch A., Morillo A., Tuttlies U., Bernnat J., Opferkuch F., Eigenberger G. Heat-integrated reactor concepts for catalytic reforming and automotive exhaust purification // Appl. Catal. B. 2007. V. 70. N 1–4. P. 16–30. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.01.030>
- [3] Миронова Д. Ю., Баранов И. В., Капустин Д. С., Кожухов Ю. В., Свинкин И. А. Применение концепции промышленного симбиоза к нефтегазовому сектору на примере переработки попутного нефтяного газа // Нефтегаз. дело. 2023. Т. 21. № 3. С. 220–231. <https://doi.org/10.17122/ngdelo-2023-3-220-231>
- [4] Кириллов В. А., Амосов Ю. И., Шигаров А. Б., Кузин Н. А., Киреевков В. В., Пармон В. Н., Аристович Ю. В., Грицай М. А., Светов А. А. Экспериментальное и теоретическое исследование процесса переработки попутного нефтяного газа в нормализованный газ посредством мягкого парового риформинга // Теорет. основы хим. технологии. 2017. Т. 51. № 1. С. 15–30.
<https://doi.org/10.7868/S0040357117010110>
 [Kirillov V. A., Amosov Y. I., Shigarov A. B., Kireenkov V. V., Parmon V. N., Kuzin N. A., Aristovich Y. V., Gritsay M. A., Svetov A. A. Experimental and theoretical study of associated petroleum gas processing into normalized gas by soft steam reforming // Theor. Found. Chem. Eng. 2017. V. 51. N 1. P. 12–26.
<https://doi.org/10.1134/S0040579517010110>].
- [5] Захаров И. В. Технология утилизации попутного нефтяного газа с использованием отводящих факельных газов // Газ. пром-сть. 2018. № 3 (765). С. 60–66.
- [6] Hognon C., Simon Y., Marquaire P.-M., Courson C., Kiennemann A. Hydrogen production by catalytic partial oxidation of propane over CeO₂ // Chem. Eng. Sci. 2018. V. 181. P. 46–57.
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.01.038>
- [7] Pagani D., Livio D., Donazzi A., Beretta A., Groppi G., Maestri M., Tronconi E. A kinetic analysis of the partial oxidation of C₃H₈ over a 2% Rh/Al₂O₃ catalyst in annular microreactor // Catal. Today. 2012. V. 197. N 1. P. 265–280.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.09.004>
- [8] Dorofeenko S. O., Polianczyk E. V. Enhancing efficiency of hydrocarbons to synthesis gas conversion in a counterflow moving bed filtration combustion reactor // Int. J. Hydrog. Energy. 2019. V. 44. N 57. P. 30039–30052.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.208>
- [9] Schoeg I., Newcomb S. R., Ellzey J. L. Ultra-rich combustion in parallel channels to produce hydrogen-rich syngas from propane // Int. J. Hydrog. Energy. 2009. V. 34. N 12. P. 5152–5163.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.03.036>
- [10] Арутюнов В. С., Савченко В. И., Седов И. В., Шмелев В. М., Никитин А. В., Фокин И. Г., Эксанов С. А., Шаповалова О. В., Тимофеев К. А. Экспериментальные исследования конверторов природного газа в синтез-газ на основе проницаемых объемных матриц // ЖПХ. 2016. Т. 89. № 11. С. 1450–1458 [Arutyunov V. S., Savchenko V. I., Sedov I. V., Nikitin A. V., Fokin I. G., Eksanov S. A., Shmelev V. M., Shapovalova O. V., Timofeev K. A. Experimental studies of natural gas to synthesis gas converters based on permeable cavity matrices // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. N 11. P. 1816–1824.
<https://doi.org/10.1134/S1070427216110124>].
- [11] Никитин А. В., Савченко В. И., Седов И. В., Тимофеев К. А., Шмелев В. М., Арутюнов В. С. Матричная конверсия метана в синтез-газ с низким содержанием азота // Горение и взрыв. 2017. Т. 10. № 1. С. 28–33. <https://www.elibrary.ru/xvginx>
- [12] Nikitin A., Ozersky A., Savchenko V., Sedov I., Shmelev V., Arutyunov V. Matrix conversion of natural gas to syngas: The main parameters of the process and possible applications // Chem. Eng. J. 2019. V. 377. ID 120883.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.162>
- [13] Шмелев В. М. Горение природного газа на поверхности матриц из высокопористой металлической пены // Хим. физика. 2010. Т. 29. № 7. С. 27–36. <https://www.elibrary.ru/msqtetf>
- [14] Озерский А. В., Никитин А. В., Зимин Я. С., Савченко В. И., Седов И. В., Арутюнов В. С. Получение водорода из пропан-бутановой смеси

- в совмещенном процессе матричной и паровой конверсии // ЖПХ. 2021. Т. 94. № 7. С. 874–881.
<https://doi.org/10.31857/S0044461821070082>
- [15] *Шаповалова О. В., Арутюнов В. С., Синев М. Ю.* Окислительная конверсия пропан-бутановой смеси в синтез-газ и водород в объемной матричной горелке // Горение и взрыв. 2011. № 4. С. 34–37.
<https://www.elibrary.ru/slbuez>
- [16] *Andersson J. O., Helander T., Höglund L., Shi P., Sundman Bo.* Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science // Calphad. 2002. V. 26. N 2. С. 273312.
[https://doi.org/10.1016/S0364-5916\(02\)00037-8](https://doi.org/10.1016/S0364-5916(02)00037-8)
- [17] *Никитин А. В., Озерский А. В., Тимофеев К. А., Комаров И. К., Зимин Я. С., Седов И. В., Шмелев В. М., Арутюнов В. С.* Влияние добавок водяного пара на процесс матричной конверсии метана в синтез-газ // Горение и взрыв. 2018. Т. 11. № 2. С. 18–23.
<https://doi.org/10.30826/CE18110203>
<https://www.elibrary.ru/xpupsh>
-

ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА В СОСТАВЕ ОТРАБОТАННЫХ ДИАТОМИТОВЫХ ФИЛЬТРОВАЛЬНЫХ ПОРОШКОВ ПРОЦЕССА РАФИНАЦИИ ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

© Т. П. Косулина¹, А. В. Гребенкина^{1,*}, О. С. Цокур², Е. О. Герасименко¹

¹ Кубанский государственный технологический университет,

350072, г. Краснодар, ул. Московская, д. 2

² АО НИПИГАЗ,

350000, г. Краснодар, ул. Красная, д. 118

* E-mail: grebenkinaanna94@mail.ru

Поступила в Редакцию 28 ноября 2023 г.

После доработки 28 августа 2024 г.

Принята к публикации 3 сентября 2024 г.

Органические вещества в составе отработанных диатомитовых фильтровальных порошков образуются в процессе рафинации подсолнечного масла при фильтровании через диатомитовый порошок кизельгура. Методами хроматомасс-спектрометрии, ИК-спектроскопии и ЯМР установлено наличие моно- и диацилглицеридов в составе отработанных диатомитовых фильтровальных порошков. Обоснована возможность применения отхода процесса рафинации подсолнечного масла в качестве модификатора при утилизации нефтесодержащих отходов химическим способом при гашении оксида кальция в присутствии сорбента «Опоки дробленые модифицированные» и гидрофобизатора — отработанного диатомитового фильтровального порошка.

Ключевые слова: *винтеризация; нефтесодержащие отходы; отходы; рафинация; подсолнечное масло; утилизация нефтесодержащих отходов; диатомитовые фильтровальные порошки*

DOI: 10.31857/S0044461824040054; EDN: UJRDCD

В России растут мощности действующих масложировых предприятий и производства продуктов питания на основе растительных масел. В 2023 г. производство подсолнечного масла в России составило 6 млн т.* Для получения высококачественных продуктов их подвергают рафинации (очистке) от различных веществ липидной и нелипидной природы, в том числе и от восковых веществ. Растительные восковые вещества выделяют в процессе винтеризации — охлаждения масла до низких положительных температур с последующим фильтрованием через диатомитовый порошок (кизельгур) [1, 2].

Процессы окисления органических веществ на поверхности отходов приводят к самопроизвольно-

му возгоранию и неконтролируемому горению этих отходов на полигоне при их хранении. Являясь пожароопасными, отходы масложировой промышленности при хранении наносят значительный ущерб окружающей среде, загрязняя атмосферный воздух выбросами различных токсичных веществ, почву и водоемы. Для минимизации негативного воздействия на окружающую среду возможно вовлечение отходов масложировой промышленности в ресурсооборот. Наличие в составе ценных органических веществ представляет интерес для применения отходов масложировой промышленности в областях народного хозяйства как ценный возобновляемый ресурс [3].

По уровню отрицательного воздействия на окружающую среду нефтепереработка занимает одно из первых мест среди ведущих отраслей промышленности. На предприятиях нефтедобывающей, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, нефтебазах накоплено несколько десятков миллионов

* Выпуск растительных масел в РФ в 2024 году может достигнуть 9.5 млн т — эксперты // сайт ФГБУ «Центр Агроаналитики». 30.01.2024. URL: <https://specagro.ru/news/202401/vypusk-rastitelnykh-masel-v-rf-v-2024-godumozhet-dostignut-95-mln-t-eksperty>

тонн нефтешламов, которые образуются при очистке сточных вод, в системе оборотного водоснабжения, бурения, подготовки нефти, во время ремонта оборудования, при чистке резервуаров. Накопление и хранение нефтесодержащих отходов осуществляется в открытых земляных резервуарах — нефтешламовых амбарах. Нефтешламовые амбары оказывают существенное влияние на окружающую среду — воздух, почву, воду, растительный и животный мир [4]. Проблема переработки нефтешламов в нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности до сих пор полностью не решена.

Для утилизации нефтешлама ранее нами был предложен реагентный метод, заключающийся в смешении нефтешлама с обезвреживающей композицией, включающей оксид кальция, модификатор и сорбент [5]. В поиске доступных веществ, обладающих амфотерными свойствами, нами были использованы отходы масложировой промышленности — отработанные диатомитовые фильтровальные порошки в качестве модификатора (гидрофобизатора) в составе обезвреживающей композиции для утилизации нефтесодержащих отходов 3 класса опасности химическим способом [6]. Такой подход в технологии обезвреживания двух видов отходов решает проблему ликвидации накопленных на полигонах промышленных отходов с получением дешевых продуктов утилизации для применения в строительной индустрии как более доступных гидрофобизаторов, чем кремнийорганические, которые при соответствующей ориентации молекул в поверхностном слое способны предотвратить смачивание материала не только водой, но и углеводородными жидкостями [7].

Цель работы — определение состава отхода масложировой промышленности — отработанного диатомитового фильтровального порошка (О-2), образующегося при рециклинге в процессе рафинации подсолнечного масла, и рассмотрение возможности его применения по новому назначению в технологии утилизации нефтешламов.

Экспериментальная часть

Отходы рафинации подсолнечного масла изучены на примере отработанных диатомитовых фильтровальных порошков О-1 и О-2, образующихся на стадии винтеризации в цехе рафинации филиала «МЖК Краснодарский» ООО «МЭЗ Юг Руси». О-1 содержит осадок, образующийся при фильтровании охлажденного масла через слой кизельгура и утилизируемый без регенерации. Отходы О-2 образуются в результате рециклинга при многократном использовании осадка

(порошка) после его регенерации путем тепловой обработки и отделения жировой фазы (органического продукта) в центробежном поле. При первом использовании фильтровального порошка его внутренние поры заполнены маслом, поступающим на винтеризацию. При регенерации масло вытесняется органическими веществами. Выделяемый в центробежном поле органический продукт при повторном использовании регенерированного фильтровального порошка характеризуется большим удельным содержанием органических веществ по отношению к объему пор [8].

Количество органических веществ в отходах О-1 и О-2 определено методом непрерывной экстракции хлористым метиленом в аппарате Сокслета по методике.*

Переэтерификация глицеридов экстракта отхода рафинации подсолнечного масла проведена метилированием метилатом натрия в растворе метанола.**

Масс-спектры регистрировали на газовом хроматографе с масс-селективным детектором GCMS-QP2010 Plus (Shimadzu), оснащенном капиллярной колонкой SLB-5MS (Zebtron) длиной 30 м, диаметром 0.25 мм, состав фазы: 5% дифенил, 95% фениларилдендиметил. Регистрацию масс-спектров проводили при следующих условиях: электронная ионизация (70 эВ), температура ионного источника 200°C, температура переходной линии 300°C, режим регистрации по полному ионному току (TIC).

ИК-спектры получены на спектрометре Spectrum Two с Фурье-преобразованием, в интервале 4000–700 см⁻¹, спектральное разрешение ±1 см⁻¹, с использованием насадки полного внутреннего отражения.

Спектры ЯМР ¹H, ¹³C и корреляционные спектры записаны на спектрометре Agilent 400\54 (400 МГц на ядрах атомов водорода и 105 МГц на ядрах атомов углерода) в CDCl₃ при комнатной температуре. Химические сдвиги сигналов атомов водорода и углерода приведены относительно сигнала тетраметилсилана (TМС).

Определение вымываемости загрязняющих веществ проводили методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинах Sorbfil размером 10 × 10 см, элюент — метилен хлористый,*** каталожный номер 75-09-2, проявление проводили в УФ-свете (длина

* ГОСТ 12801–98. Материалы на основе органических вяжущих для дорожного и аэродромного строительства. Методы испытаний.

** ГОСТ 31665–2012. Масла растительные и жиры животные. Получение метиловых эфиров жирных кислот.

*** ГОСТ 9968–86. Метилен хлористый технический. Технические условия.

волны $\lambda = 365$ нм). * Количественная оценка концентрации загрязняющих веществ в пробе методом внешнего стандарта зарегистрирована на денситометре Сорбфил (ООО «ИМИД»), состоящего из аппликатора автоматического АПА-2, осветительной камеры, цветной видеокамеры, компьютера с программой «Денситометр Сорбфил» версии 2.0 для расчета.

В составе обезвреживающей композиции применили: оксид кальция, отработанные диатомитовые фильтровальные порошки (О-2) и отработанный сорбент «Опоки дробленые модифицированные» (ОДМ-2Ф). Последовательно перемешивали предварительно разогретые до температуры 80–85°C нефтешлам и отработанный диатомитовый фильтровальный порошок в пропорции 1:(0.03–0.1) с измельченным оксидом кальция в количестве 80 мас% и отработанным сорбентом ОДМ-2Ф (10–20 мас%) и добавляли рассчитанное количество воды для гашения оксида кальция с учетом содержания воды в нефтешламе и водопоглощаемости отработанного ОДМ-2Ф. В процессе гашения извести смесь разогревается в результате экзотермической реакции до $107 \pm 5^\circ\text{C}$. Смесь перемешивали с образованием однородных гидрофобных сыпучих мелкодисперсных порошков продуктов утилизации.

Обсуждение результатов

Определен компонентный состав органической части отхода рафинации подсолнечного масла по данным хроматомасс-спектрометрии. Сложная смесь органических веществ в О-1 рассмотрена нами по 10 наиболее интенсивным пикам в хроматограмме. Фрагментация молекул, регистрируемых в масс-селективном детекторе, обнаруженных соединений характерна для сложных эфиров высших спиртов и высших органических кислот [9]. На хроматограмме (рис. 1, а) идентифицированы пики с временем выхода 8.5 (3), 9.6 (4) и 9.8 мин (5), соответствующие метиловым эфирам жирных кислот: пальмитиновой ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOCH}_3$), стеариновой ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOCH}_3$), олеиновой ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOCH}_3$), что подтверждает присутствие ацилглицеринов в порошке О-1 [3]. Пики 1 и 2 соответствуют низкомолекулярным веществам, определяющим цвет и запах масла.

В результате использования ресурсосберегающих технологий [8] винтеризации растительного масла, предполагающих рециклинг отработанных диатомитовых фильтровальных порошков, получают порошок

О-2. Рециклинг выгоден с точки зрения экономии расхода дорогостоящего кизельгура и извлечения в процессе регенерации воскодержущего продукта для использования в качестве полезного возобновляемого вторичного ресурса. При исследовании экстракта сложной смеси компонентов органических веществ О-2 рассмотрены 11 наиболее интенсивных пиков на хроматограмме (рис. 1, б): пики 6–14 соответствуют одорирующим веществам в растительном масле. Пики 15, 16 характеризуются высоким временем удерживания 8.5 и 9.3 мин соответственно, порошок О-2 содержит вещества, молекулярные ионы которых соответствуют метиловым эфирам высших жирных кислот (m/z 256, m/z 264).

ИК-спектры О-2 подтверждают наличие сложноэфирных связей (рис. 2) — интенсивная полоса поглощения в области 1742 см^{-1} соответствует валентным колебаниям карбонильной группы сложного эфира. Широкая полоса при 3410 см^{-1} — валентные колебания связи О—Н, что свидетельствует о присутствии спиртовых гидроксильных групп. **

В спектрах ЯМР ^1H экстракта порошка О-2 (рис. 3, а) можно выделить следующие сигналы: 5.33, 5.25 м. д. — сигналы атомов водорода у двойной связи в кислоте, 4.29, 4.27, 4.14 м. д. — сигналы атомов водорода остатка глицерина, 2.30 м. д. — сигналы атомов водорода метильных групп рядом с карбоксильной группой, 2.03, 2.01 м. д. — сигналы атомов водорода в альфа-положении от углерода при двойной связи, 1.60 м. д. — сигналы атомов водорода в бета-положении к группе $\text{C}=\text{O}$, 1.29, 1.24 м. д. — сигналы других атомов водорода алифатической цепи остатков жирных кислот, 0.87 м. д. — сигналы атомов водорода концевых метильных групп остатков жирных кислот.

Спектры ЯМР ^1H очень похожи на соответствующие спектры триацилглицеринов [10, 11], хотя имеют существенные отличия в том, что типичный для триацилглицеринов сигнал метиленовых звеньев глицеринового фрагмента — пара дублет дублетов в

** *Отто М.* Современные методы аналитической химии. Т. 1 / Пер. с нем. под ред. А. В. Гармаша. М.: Техносфера, 2003. С. 254–256 [*Otto M.* Analytische Chemie Zweite, vollständig überarbeitete Auflage. WILEY-VCH, 2000].

Казицына Л. Л., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектрологии в органической химии. М.: Изд-во Москов. ун-та, 1979. С. 211, 216–217.

Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Пер. с англ. под ред. Ю. А. Пентина. М.: ИЛ, 1963. С. 137, 254 [*Bellamy L. J.* The infra-red spectra of complex molecules. London: Methuen & Co. Ltd; New York: John Wiley & Sons, Inc.].

* ГОСТ 28366–89. Реактивы. Метод тонкослойной хроматографии.

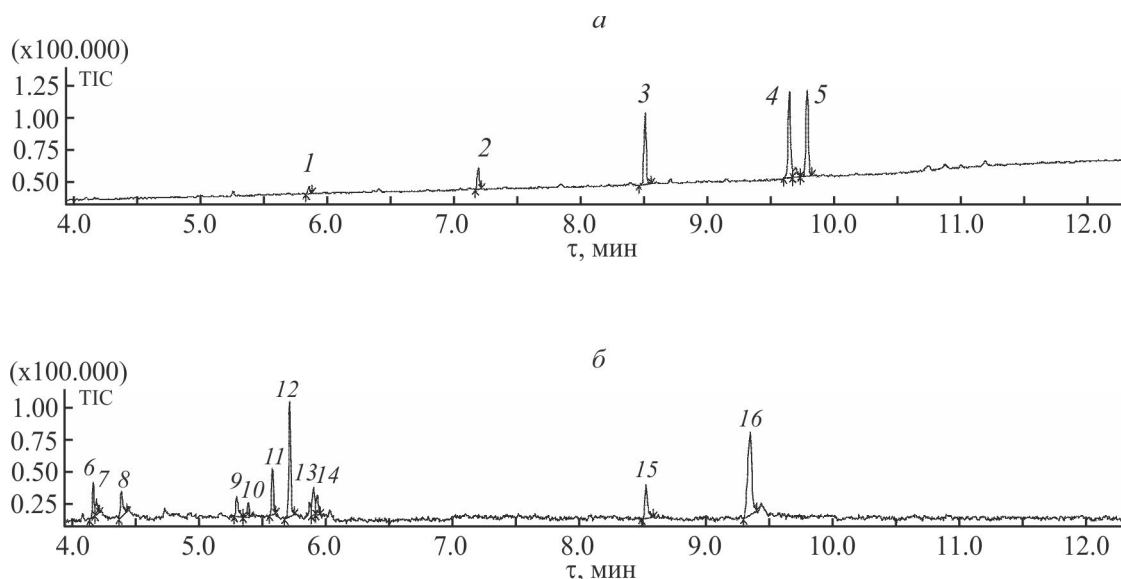


Рис. 1. Хроматограмма метилированных органических веществ в отработанном диатомитовом фильтровальном порошке О-1 (а) и О-2 (б).

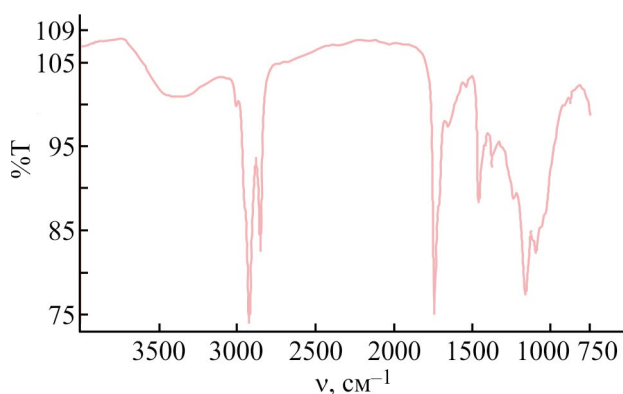


Рис. 2. ИК-спектр экстракта О-2.

спектрах исследованного нами образца имеет вид, характерный для моно- и диацилглицеринов, у которых метиленовые звенья глицеринового фрагмента химически неэквивалентны.

В спектрах ЯМР ^{13}C (рис. 3, б) 130.2, 130.0, 129.7, 128.0, 127.9 м. д. — сигнал sp^2 -гибридизованных углеродов кратных связей, 77.3, 77.0, 76.7 м. д. соответствуют сигналам атомов углерода глицеринового остатка моно- и диглицеридов, 34.0–22.7 м. д. — сигналы внутрицепочечных метиленовых звеньев, 14.1, 14.0 м. д. — сигнал углеродов концевых метильных групп.

Совокупность спектральных данных позволяет утверждать, что основным компонентом органической фазы, накапливаемым в отработанном диатомитовом фильтровальном порошке, являются моно- и диацилглицерины, продукты частичного гидролиза

триацилглицеринов [10, 11]. Спектры ЯМР показывают, что в отходе отсутствуют ценные компоненты растительного масла, такие как триглицериды и фосфолипиды. Таким образом, основными компонентами органических веществ, осевшими на отработанном диатомитовом фильтровальном порошке, являются моно- и диацилглицерины.

Наличие моно- и диацилглицеринов в составе отхода О-2 позволило использовать их в качестве модификатора при обезвреживании нефтесодержащих отходов химическим способом в составе трехкомпонентной композиции СаО:О-2:ОДМ-2Ф (опоки дробленые модифицированные) с высокой эффективностью.

Нефтесодержащие отходы представляют собой anomalно устойчивые эмульсии, постоянно изменяющиеся под воздействием атмосферы и различных процессов, протекающих в них [12, 13]. Сложность эффективной утилизации нефтесодержащих отходов связана с их химическим составом. По составу нефтесодержащие отходы очень разнообразны и являются сложными гетерогенными системами, состоящими из механических примесей (песка, глины и т. д.), минерализованной воды и нефти (нефтепродуктов). Отходы содержат в среднем 10–56 мас% нефтепродуктов, 30–85 мас% воды, 13–46 мас% твердых частиц. Соотношение данных компонентов зависит от источника образования, условий и продолжительности хранения. В отходах присутствуют соли щелочных, щелочно-земельных и тяжелых металлов, что увеличивает их токсичность [14]. В нефтешламах

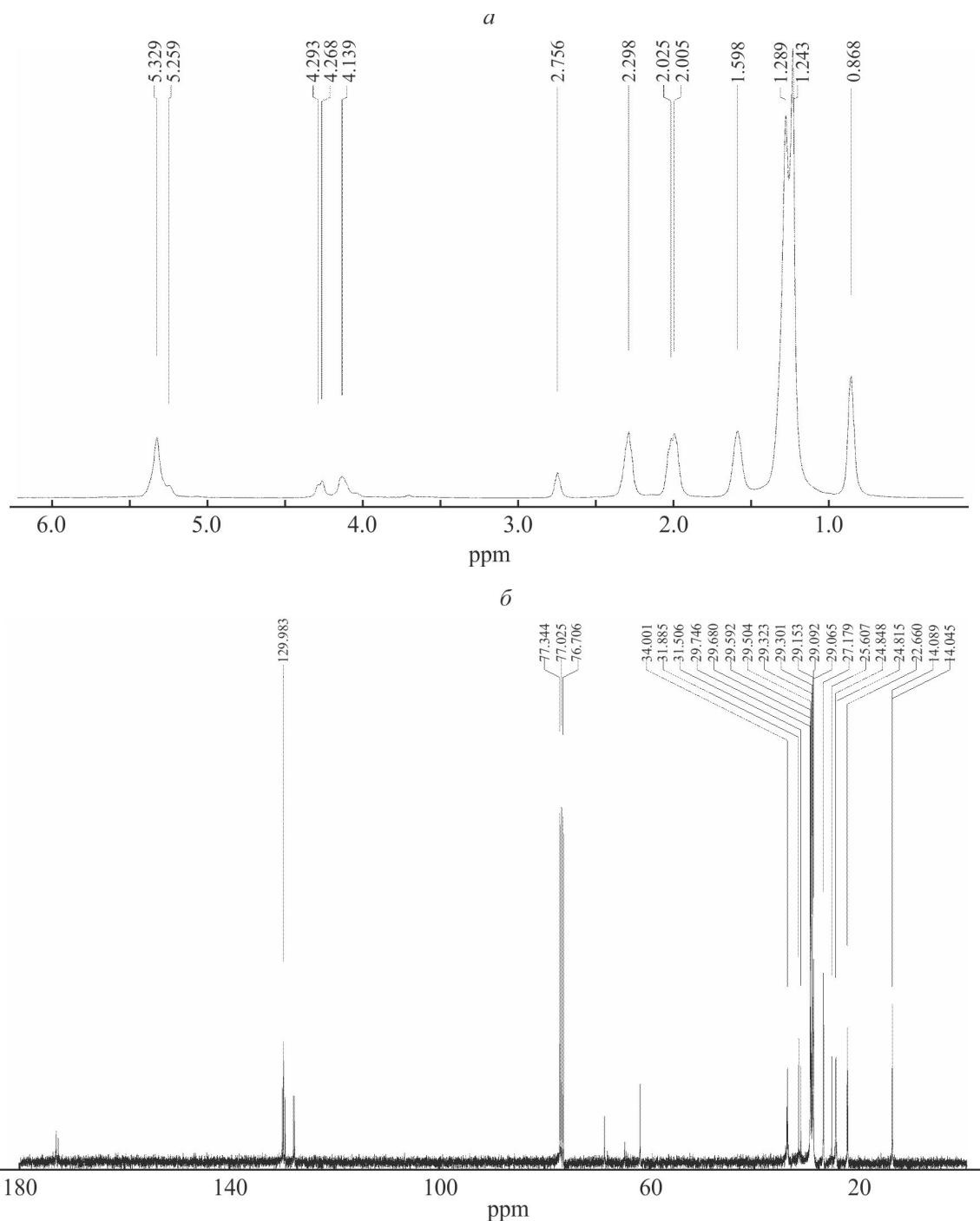


Рис. 3. Спектр ЯМР ^1H (а) и ЯМР ^{13}C (б) экстракта О-2.

содержатся преимущественно высокомолекулярные предельные углеводороды от C_{13} до C_{30} разветвленного строения [13].

Методом ИК-спектроскопии в составе нефтешлама определено наличие предельных высших углеводородов (рис. 4): интенсивные полосы — 2919 , 2850 см^{-1} могут быть отнесены к валентным колебаниям C-H связей метиленовых и метильных групп

($\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ и $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$), полосы в области 1462 , 1376 см^{-1} соответствуют деформационным колебаниям C-H связей метиленовых групп.*

* *Otto M.* Современные методы аналитической химии. Т. 1 / Пер. с нем. под ред. А. В. Гармаша. М.: Техносфера, 2003. С. 253, 254, 256 [*Otto M.* Analytische Chemie Zwicite, vollständig überarbeitete Auflage. WILEY-VCH, 2000].

Состав обезвреживающей композиции

Соотношение нефтешлам:О-2	Соотношение СаО:ОДМ-2Ф	Концентрация загрязняющих веществ в водной вытяжке продуктов утилизации, мг·дм ⁻³
1:0.1	0.8:0.2	0.56 ± 0.02
1:0.1	0.8:0.1	0.37 ± 0.01
1:0.05	0.8:0.2	0.31 ± 0.02
1:0.05	0.8:0.1	0.21 ± 0.02
1:0.03	0.8:0.1	0.29 ± 0.02

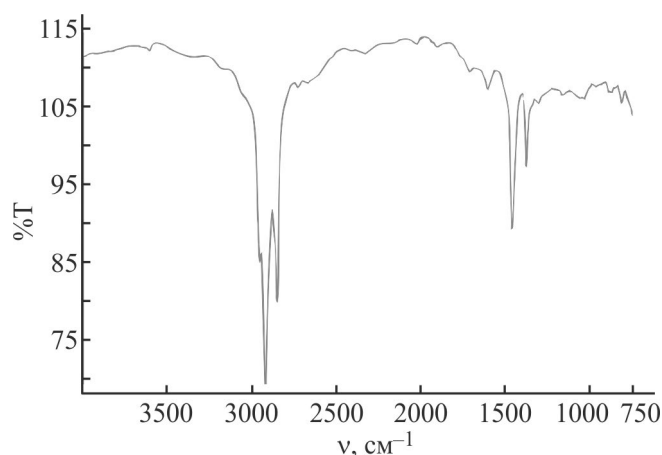


Рис. 4. ИК-спектр предельных высокомолекулярных углеводородов.

Разработка рецептуры для получения продукта утилизации нефтешлама заключается в определении оптимального соотношения компонентов обезвреживающей композиции и минимальной вымываемости загрязняющих веществ в водную среду из продукта утилизации методом тонкослойной хроматографии. В таблице приведены результаты пяти опытов по совместному обезвреживанию нефтешлама и отработанного диатомитового фильтровального порошка (О-2): различные соотношения компонентов обезвреживающей композиции и соответствующая им концентрация загрязняющих веществ в водной вытяжке продуктов утилизации. В ходе исследования определено оптимальное соотношение нефтешлам:отработанный диатомитовый фильтровальный

порошок (О-2), соответствующее минимальной концентрации загрязняющих веществ в водных вытяжках продуктов утилизации.

Наиболее экологически безопасным является продукт утилизации, концентрация загрязняющих веществ в водной вытяжке которого составила $c_{зв} = 0.21$ мг·дм⁻³, что на 90% ниже вымываемости загрязняющих веществ из нефтешлама процессов нефтепереработки и на 77% по сравнению с продуктами утилизации на основе двухкомпонентной обезвреживающей композиции.

Для упрощения химического способа обезвреживания нефтешлама ранее предложен способ, по которому О-2 проявляет двойственную активность в обезвреживающей композиции — и реагента, и модификатора в составе трехкомпонентной обезвреживающей композиции, состоящей из СаО, О-2 и ОДМ-2Ф, с получением продуктов утилизации [5]. Отработанный диатомитовый порошок О-2 содержит в своем составе органическую и минеральную части, т. е. обладает двойственными свойствами и модификатора-гидрофобизатора, и кремнеземсодержащего сорбента. Наличие в составе модификатора сложных эфиров, спиртов, углеводородов, состоящих из гидрофобного «хвоста» (углеводородные цепи), способствует проявлению гидрофобизирующих свойств. Моно- и диацилглицерины при взаимодействии с гидроксидом кальция, гидролизуясь в щелочной среде, образуют кальциевые соли карбоновых кислот. Соли карбоновых кислот формируют мицеллы, в которых внутренняя область состоит из гидрофобных углеводородных цепей — неполярная фаза, в которой и растворяются неполярные молекулы нефтешлама. Поверхностный слой мицеллы составляют карбоксилат-анионы, по-видимому, именно карбоксилатные группы через катионы кальция «закрепляют» мицеллы на поверхности диатомитового порошка (рис. 5).

Эффективность обезвреживания нефтешлама высека, концентрация загрязняющих веществ в водной вытяжке продукта утилизации 0.11–0.15 мг·дм⁻³, что

Казыцина Л. Л., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. М.: Изд-во Москов. ун-та, 1979. С. 64–66, 207.

Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Пер. с англ. под ред. Ю. А. Пентина. М.: ИЛ, 1963. С. 24 [Bellamy L. J. The infra-red spectra of complex molecules. London: Methuen & Co. Ltd; New York: John Wiley & Sons, Inc.].

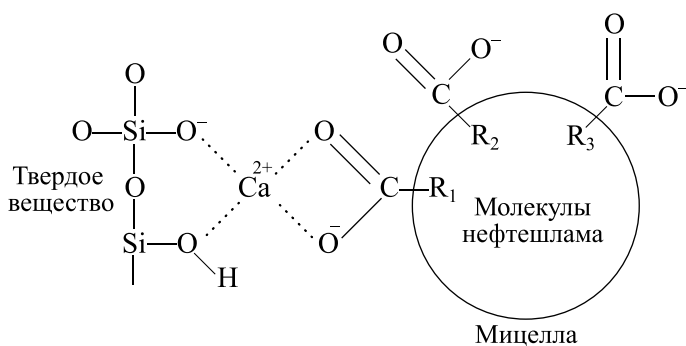


Рис. 5. Предположительное строение образующейся мицеллы.

стало предпосылкой для применения обезвреживающей композиции в качестве гидрофобизирующих добавок в бетон [15, 16].

В основе механизма действия гидрофобизирующих добавок лежит возможность взаимодействия гидрофобизатора и других ингредиентов модификатора с неорганическими соединениями цемента при наличии в этих соединениях реакционноспособных групп. Действие гидрофобизирующих веществ проявляется при наличии реакционноспособной группы и гидрофобного радикала — углеводородов в составе нефтесодержащих отходов, при этом возникает энергетически наиболее выгодное состояние системы: гидрофильные группы взаимодействуют с ионами, выделяющимися в процессе гидролиза минералов цемента, и хемосорбционно связываются с гидратированной поверхностью цемента, а гидрофобные углеводородные радикалы (цепи), обращенные к воде, вследствие взаимного отталкивания влияют на формирование цементного камня в бетоне [15].

Совокупность полученных ранее данных о гидрофобности бетонов с добавкой продукта утилизации [15, 16] и результатов исследований состава отработанного диатомитового фильтровального порошка дают возможность с большой вероятностью предположить, что продукт утилизации, содержащий в своем составе моно- и диацилглицерины и кремнеземсодержащий сорбент, может быть использован для придания гидрофобных свойств бетону наряду с ранее полученными гидрофобизирующими добавками [15, 16].

Выводы

В отходах масложировой промышленности — отработанных диатомитовых фильтровальных порошках накапливаются продукты гидролиза триацилглицеринов — моно- и диацилглицерины, которые

при взаимодействии с гидроксидом кальция образуют кальциевые мыла, проявляющие амфотерные свойства.

По аналогии с ранее проведенными исследованиями можно предположить возможность использования продукта утилизации нефтешлама, полученного на основе трехкомпонентной обезвреживающей композиции, содержащей отработанные диатомитовые фильтровальные порошки, сорбент ОДМ-2Ф и CaO, в качестве гидрофобизирующей добавки, позволяющей улучшить качество бетонных конструкций гидротехнического назначения, что задает направление дальнейших исследований свойств бетона, содержащего в своем составе продукт утилизации отходов нефтепереработки и масложировой промышленности.

Благодарности

Исследования выполнены с использованием научного оборудования ЦКП «Исследовательский центр пищевых и химических технологий» ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет» и ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет». Выражаем благодарность проф. Г. Д. Крапивину за помощь в расшифровке ЯМР- и ИК-спектров.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Косулина Татьяна Петровна, д.х.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8171-5555>

Гребенкина Анна Владимировна
ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-3936-8295>

Цокур Ольга Сергеевна, к.т.н.
ORCID: <https://orcid.org/0009-0006-4154-4698>

Герасименко Евгений Олегович, д.т.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4267-9571>

Список литературы

- [1] Garcés R., Andrés-Gil C., Venegas-Calderón M., Martínez-Force E., Moreno-Pérez A. J., Salas J. J. Characterization of sunflower seed and oil wax ester composition by GC/MS, a final evaluation // LWT — Food Sci. Technol. 2023. V. 173. ID 114365. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.114365>
- [2] Chalapud M. C., Baümler E. R., Carelli A. A. Characterization of waxes and residual oil recovered

- from sunflower oil winterization waste // Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2017. ID 201500608. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201500608>
- [3] Корнена Е. П., Калманович С. А., Мартовциук Е. В., Терещук Л. В., Мартовциук В. И., Позняковский В. М. Экспертиза масел, жиров и продуктов их переработки. Качество и безопасность / Под общ. ред. В. М. Позняковского. Новосибирск: Сиб. универ. изд-во, 2007. С. 64–68.
- [4] Мазлова Е. А., Мецераков С. В. Проблемы утилизации нефтешламов и способы их переработки. М.: Изд. дом «Ноосфера», 2001. С. 56.
- [5] Косулина Т. П., Антониади Д. Г., Цокур О. С., Максимович В. Г. Снижение экологической опасности на территории нефтяных месторождений в Краснодарском крае путем утилизации нефтесодержащих отходов реагентным способом // Нефт. хоз-во. 2015. № 12. С. 158–160. ID 25067502. <https://www.elibrary.ru/vcojajx> [Kosulina T. P., Antoniadis D. G., Tsokur O. S., Maksimovich V. G. Reducing the ecological hazards on the territory of oil deposits in Krasnodar region by utilization of oily waste using reagent method // Oil Industry. 2015. N 12. P. 158–160. ID 25067502. <https://www.elibrary.ru/vcojajx>].
- [6] Пат. РФ 2602440 (опубл. 2016). Способ утилизации нефтесодержащих отходов.
- [7] Шилова М. В. Кремний органические гидрофобизаторы — эффективная защита строительных материалов и конструкций // Строительные материалы. 2003. № 12. С. 40–41. ID 9558300. <https://www.elibrary.ru/ibegzf>
- [8] Пат. РФ 2261896 (опубл. 2005). Способ очистки растительных масел от восков.
- [9] Косулина Т. П., Цокур О. С., Левашов А. С., Лукина Д. Ю. Некоторые свойства и состав отходов масложировой промышленности стадии винтеризации растительного масла // Эколог. вестн. науч. центров ЧЭС. 2013. № 4. С. 67–75. ID 21094110. <https://www.elibrary.ru/rtpbrbf>
- [10] Vasilin V. K., Stroganova T. A., Krapivin G. D., Butina E. A., Gerasimenko E. O., Dubrovskaya I. A. Using the nuclear magnetic resonance method to identify vegetable oils and their mixtures // Int. J. Ecosystems Ecology Sci. (IJEES). 2022. V. 12. N 2. P. 595–606. ID 55139002. <https://doi.org/10.31407/ijeess12.2> <https://www.elibrary.ru/zkydiw>.
- [11] Крапивин Г. Д., Строгонова Т. А., Василин В. К. Разработка экспресс-метода определения иодного числа и содержания ω -3 жирных кислот в растительных маслах и животных жирах // Изв. вузов. Пищ. технология. 2023. № 2–3 (392). С. 105–111. ID 54050562. <https://doi.org/10.26297/0579-3009.2023.2-3.17> <https://www.elibrary.ru/mdwzcc>
- [12] Вайсман Я. И., Глушанкова И. С., Рудакова Л. В., Дьяков М. С. Исследования физико-химических свойств и термической деструкции отходов нефтеперерабатывающих предприятий // Науч. исслед. и инновации. 2010. Т. 4. № 3. С. 21–27. ID 14866507. <https://www.elibrary.ru/lguowo>
- [13] Мазлова Е. А., Мецераков С. В. Экологические характеристики нефтяных шламов // Химия и технология топлив и масел. 1999. № 1. С. 40–42. ID 37284675. <https://www.elibrary.ru/suxzpw>
- [14] Ермаков В. В., Сухонослова А. Н., Быков Д. Е., Пирожков Д. А. Определение класса опасности нефтешламов // Экология и пром-сть России. 2008. № 7. С. 14–15. ID 11684319. <https://www.elibrary.ru/jvrwyw>
- [15] Косулина Т. П., Цокур О. С., Черных В. Ф. Применение продуктов утилизации тяжелых нефтяных отходов в качестве гидрофобизирующих добавок // Экология и пром-сть России. 2019. Т. 23. № 4. С. 36–40. ID 37238946. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2019-4-36-40> <https://www.elibrary.ru/coavro>
- [16] Пат. РФ 2633016 (опубл. 2017). Комплексная добавка для бетонной смеси.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СЫРЬЯ И ДАВЛЕНИЯ НА ВЫХОД C₂-УГЛЕВОДОРОДОВ В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

© А. А. Панин, Т. К. Обухова, Н. Н. Ежова, Н. В. Колесниченко

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29
E-mail: panin@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 30 мая 2024 г.
После доработки 7 августа 2024 г.
Принята к публикации 2 сентября 2024 г.

Исследовано влияние состава сырья и давления на выход C₂-углеводородов в окислительной углекислотной конверсии метана в присутствии одноатомного цеолитного родиевого катализатора, дополнительно модифицированного цинком. Найдено, что изменение объемного соотношения CH₄/CO₂ с 1/1 на 4/1 в составе исходной смеси повышает выход C₂-углеводородов в 3 раза. Присутствие O₂ в исходной смеси (объемное соотношение CH₄/CO₂ = 4/1) также оказывает существенное влияние на выход целевых продуктов: резкое падение выхода C₂-углеводородов наблюдается при концентрации O₂ в исходной смеси менее 1.0%. В оптимальных условиях катализатор стабильно работает в течение первых 10 ч, а дальнейшее снижение его активности, вероятно, связано с переходом большей части родия из одноатомного состояния (Rh–O) в кластеры (Rh–Rh).

Ключевые слова: окислительная конверсия метана; состав сырья; C₂-углеводороды; родий; цинк; одноатомный катализатор

DOI: 10.31857/S0044461824040066; EDN: UULVRR

Конверсия парниковых газов, таких как метан и CO₂, в ценные химические продукты является сложной задачей из-за высокой термодинамической и химической стойкости молекул обоих газов, поэтому их взаимодействие в процессе окислительной углекислотной конверсии метана протекает при очень высоких температурах [1]. В присутствии смешанных оксидных катализаторов прямая углекислотная конверсия метана в C₂-углеводороды возможна при температуре выше 800°C [2]. Использование каталитической системы, в которой частицы активного металла платиновой группы изолированы друг от друга за счет образования химической связи с подложкой, что обуславливает их одноатомное распределение, позво-

ляет значительно снизить температуру данного процесса [3, 4]. Так, ранее нами было показано [5], что в присутствии одноатомного цеолитного катализатора Rh-Zn/HZSM-UZ в проточно-циркуляционном режиме при температуре 450°C выход C₂-углеводородов сопоставим с таковым в высокотемпературном процессе (850°C) [2].

Цель работы — оптимизация процесса окислительной углекислотной конверсии метана в C₂-углеводороды, протекающего при относительно умеренной температуре (450°C) в присутствии одноатомного родиевого цеолитного катализатора, а также оценка влияния состава исходного сырья и давления на выход C₂-углеводородов.

Экспериментальная часть

Катализаторы готовили на основе микропористого цеолита типа ZSM-5 (топология MFI) марки CBV (Zeolyst International) с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равным 30. Для получения H-формы (HZSM-5) образец цеолита, выпускаемый в аммонийной форме, прокаливали при 500°C в муфельной печи в течение 4 ч на воздухе. Ультразвуковую обработку цеолита проводили в ультразвуковой ванне Elmasonic P30H (ELMA GmbH & Co. KG) (частота 80 кГц, мощность 130 Вт) в течение 1 ч.

Текстурные характеристики цеолита HZSM-5, обработанного ультразвуком (далее HZSM-UZ) определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе BELSORP Mini-X (MicrotracBEL). Предварительную подготовку образцов проводили вакуумированием до 2–4 Па при температуре 350°C в течение 12 ч на приборе BELPREP-vas III (MicrotracBEL). Адсорбцию N_2 проводили при 77 К. Общую удельную площадь поверхности и общий объем пор определяли методом Брунауэра–Эммета–Теллера при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.05\text{--}0.2$; распределение мезопор по размерам, площадь и объем мезопор — методом Баррета–Джойнера–Халенды; распределение микропор по размерам — методом Хорвата–Кавазое; определение площади внешней поверхности — методом t-plot. Уточненные характеристики HZSM-UZ приведены в табл. 1.

Для двойного модифицирования цеолита (HZSM-UZ) вначале методом пропитки по влагоемкости наносили цинк в виде оксида из 3.3%-ного водного раствора соли $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч., ООО «АО Реахим»), а затем родий из композита, содержащего 0.9% водного раствора $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ч., ОАО «Аурат») и 5% поливинилпирролидона (К-13-19, ООО «Русхим») с молекулярной массой 12 600, в течение 24 ч с последующими сушкой при 100°C

и прокаливанием при 500°C (Rh-ZnO/HZSM-UZ). Физико-химические свойства полученного одноатомного родиевого цеолитного катализатора, модифицированного цинком, ранее исследованы в работе [6]. Расчетное содержание родия в составе готового катализатора 0.5 мас%, цинка — 1.0 мас%.

Эксперименты по синтезу C_2 -углеводородов проводили в проточно-циркуляционном режиме на лабораторной установке с использованием трубчатого реактора, оборудованного электрической печью. В реактор загружали 3 г катализатора (размер фракции 3–4 мм), смешанного с кварцем (размер фракции 3–4 мм, ООО «Лабтех») в объемном соотношении 1/2.

Газовый поток с помощью крана-дозатора подавали на анализ в хроматограф Кристаллюкс-4000М (ООО «НПФ «Мета-Хром»). В процессе анализа смесей продуктов использовали хроматографические колонки следующих типов:

— колонка капиллярного типа PorapLOT Q (Agilent Technologies, состав фазы — сополимер стирола и дивинилбензола, длина колонки 25 м, диаметр колонки 0.53 мм, толщина слоя неподвижной фазы 10 мкм) — проводили анализ образцов органических газов и оксигенатов в режиме программированного подъема температуры от 50 до 280°C , газ-носитель — аргон (99.993 об%, ООО «НИИ КМ») (расход $50 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$); идентификацию компонентов осуществляли, применяя пламенно-ионизационный детектор;

— колонка насадочного типа с фазой активированного угля марки СКТ-4 (ООО «НПФ «Мета-Хром»), длина колонки 1 м, размер частиц неподвижной фазы 0.2–0.5 мм) — проводили анализ неорганических газов в режиме программированного подъема температуры от 50 до 280°C , газ-носитель — аргон (расход $50 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$); идентификацию компонентов осуществляли, применяя катарометр (детектор по теплопроводности).

Таблица 1

Текстурные характеристики цеолита HZSM-UZ

Параметр	Значение
Общая удельная поверхность, определенная методом Брунауэра–Эммета–Теллера ($S_{\text{ВЕТ}}$), $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	424
Площадь поверхности микропор ($S_{\text{микро}}$), $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	251
Площадь поверхности мезопор ($S_{\text{мезо}}$) + внешняя площадь поверхности ($S_{\text{внеш}}$), $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	173
Общий объем пор при $P/P_0 = 0.99$ ($V_{\text{общ}}$), $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	0.28
Объем микропор ($V_{\text{микро}}$), $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	0.12
Объем мезопор ($V_{\text{мезо}} = V_{\text{общ}} - V_{\text{микро}}$), $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	0.16

Полученные хроматограммы обрабатывали с помощью программы NetChromWin.

Методика проведения экспериментов по окислительной углекислотной конверсии метана в C₂-углеводороды и схема лабораторной установки подробно описаны ранее [5].

Рентгеновская абсорбционная спектроскопия (Extended X-Ray Absorption Fine Structure, EXAFS) полученных образцов на К-крае Rh была проведена на экспериментальной станции структурного материаловедения (СТМ) источника синхротронного излучения «КИСИ-Курчатов». Для сканирования по энергии использовали однокристалльный монохроматор Si (220) с вырезом («бабочка») с энергетическим разрешением 1 эВ. Интенсивность монохроматического пучка, падающего на образец, измеряли в ионизационной камере, заполненной аргоном и подключенной к пикоамперметру Keithley. Интенсивность рентгеновской флуоресценции измеряли с помощью твердотельного детектора Amptek X-123 SDD, установленного на расстоянии 3 мм от образца под углом 90° к пучку. Образцы растирали в агатовой ступке до порошкообразного состояния, прессовали в таблетки толщиной 1 мм и устанавливали под углом 45° к пучку для увеличения площади сечения. Для обработки спектров использовали программный пакет IFEFFIT. Диапазон извлечения Фурье-трансформантов EXAFS (k) находился в пределах 2–12 Å⁻¹.

Конверсию CH₄, CO₂ и O₂ (X), время контакта (τ), селективность (S) и выход углеродсодержащих продуктов (Y) рассчитывали по формулам

$$X, \% = \frac{n_0 - n}{n_0} \cdot 100, \quad (1)$$

$$\tau, \text{ с} = \frac{V_{\text{кат}} \cdot 3600}{V_{\text{ц.газ}} \cdot 1000}, \quad (2)$$

$$S, \text{ мол}\% = \frac{n_{\text{прод}}}{n_{\Sigma\text{прод}}} \cdot 100, \quad (3)$$

$$Y, \text{ мол}\% = \frac{S_{\text{прод}} X_{\text{реаг}}}{100}, \quad (4)$$

где n_0 и n — количество газа (моль·ч⁻¹) на входе и выходе из реактора, $V_{\text{ц.газ}}$ — объем циркулирующего газа (нл·ч⁻¹), $V_{\text{кат}}$ — объем загруженного катализатора (см³), $n_{\text{прод}}$ — количество вещества (моль·ч⁻¹) углеродсодержащего продукта, $n_{\Sigma\text{прод}}$ — сумма углеродсодержащих продуктов (моль), $S_{\text{прод}}$ — селективность продукта (мол%), $X_{\text{реаг}}$ — конверсия исходного реагента (%).

Обсуждение результатов

В окислительной углекислотной конверсии метана уменьшение доли метана с одновременным увеличением доли CO₂ в исходной смеси с объемным соотношением CH₄/CO₂ = 1/1 приводит к резкому падению выхода C₂-углеводородов (в 3 раза) по сравнению со смесью с объемным соотношением CH₄/CO₂ = 4/1 (табл. 2). Это может быть связано как со снижением количества образующихся метильных радикалов вследствие меньшей концентрации метана, так и с присутствием избыточного количества молекул CO₂ в реакционной смеси, которые способны создавать стерические препятствия метильным радикалам в процессе образования этана.

Изменение содержания O₂ в исходной смеси с 5 до 2.5% практически не влияет на выход C₂-углеводородов. Однако при дальнейшем снижении содержания до 1.0 об% выход C₂-углеводородов заметно падает (на 44%). В отличие от высокотемпературного процесса, в котором для осуществления процесса окислительной углекислотной конверсии метана в исходной смеси было достаточно

Таблица 2

Зависимость выхода C₂-углеводородов от состава исходных газовых смесей в окислительной углекислотной конверсии метана

Смесь CH ₄ /CO ₂ /O ₂ , об%	Соотношение CH ₄ /CO ₂	Компоненты исходной смеси, об%				Выход C ₂ -углеводородов, %
		CH ₄	CO ₂	O ₂	N ₂	
40/40/5	1/1	40	40	5	15	1.1
50/25/5	2/1	50	25	5	20	2.4
60/15/5	4/1	60	15	5	20	3.4
60/15/2.5	4/1	60	15	2.5	22.5	3.3
60/15/1	4/1	60	15	1	24	2.2

Примечание. Условия эксперимента: проточно-циркуляционный режим ($\tau = 2.1$ с, объемная скорость — 6000 ч⁻¹), $T = 450^\circ\text{C}$, $P = 3.0$ МПа, $V_{\text{сырья}} = 10$ нл·ч⁻¹.

присутствия кислорода в количестве 0.2% [2], для протекания низкотемпературного процесса требуется значительно большее количество O_2 . Таким образом, наилучший состав исходной смеси для окислительной углекислотной конверсии метана в C_2 -углеводороды находится в интервале объемных отношений $60CH_4/15CO_2/2.5O_2-60CH_4/15CO_2/5.0O_2$.

Изменение давления в интервале 0.1–3.0 МПа способствует резкому возрастанию выхода C_2 -углеводородов (в 1.8 раза) (рис. 1). Дальнейшее повышение давления до 5.0 МПа оказывает незначительное влияние на выход целевых продуктов, который увеличивается менее чем на 10%.

Исследования стабильности работы одноатомного цеолитного катализатора Rh-Zn/HZSM-UZ были проведены при 3.0 МПа (рис. 2). Катализатор работает стабильно в течение первых 10 ч, выход C_2 -углеводородов практически не изменяется. После 10 ч работы катализатора происходит заметное уменьшение выхода C_2 -углеводородов. Для выяснения причин снижения активности свежие и отработанные образцы катализатора были исследованы методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии.

В Фурье-трансформантах EXAFS исходного образца наблюдается один выраженный пик в диапазоне межатомного расстояния $R = 1-2 \text{ \AA}$, соответствующий кислородному окружению родия (рис. 3). В частности, отсутствует выраженная координация металл–металл, на которую указывал бы пик в диапазоне $R = 2-3 \text{ \AA}$, т. е. родий находится в цеолите в виде одноатомных металлоцентров [6]. Спектр отработанного образца отличается от исходного.

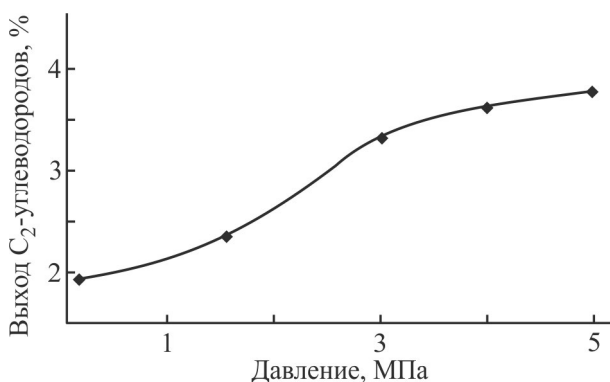


Рис. 1. Зависимость выхода по C_2 -углеводородам от давления в углекислотной окислительной конверсии метана.

Условия экспериментов: смесь $60CH_4/15CO_2/2.5O_2$ (объемное соотношение $CH_4/CO_2 = 4/1$), проточно-циркуляционный режим (объемная скорость — 6000 ч^{-1}), $T = 450^\circ\text{C}$, $V_{\text{сырья}} = 10 \text{ мл}\cdot\text{ч}^{-1}$, время эксперимента — 4 ч.

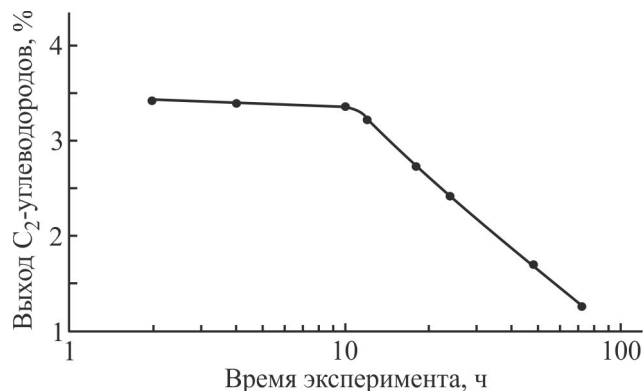


Рис. 2. Зависимость выхода по C_2 -углеводородам от времени эксперимента в углекислотной окислительной конверсии метана.

Условия эксперимента: смесь $60CH_4/15CO_2/2.5O_2$ (объемное соотношение $CH_4/CO_2 = 4/1$), проточно-циркуляционный режим (объемная скорость — 6000 ч^{-1}), $T = 450^\circ\text{C}$, $P = 3.0 \text{ МПа}$, $V_{\text{сырья}} = 10 \text{ мл}\cdot\text{ч}^{-1}$.

В Фурье-трансформанте EXAFS присутствует пик при $R \sim 2.4 \text{ \AA}$, соответствующий первой координационной сфере металлического Rh, что указывает на восстановление металла. Пик Rh–O, аналогичный пику Фурье-трансформанта EXAFS исходного образ-

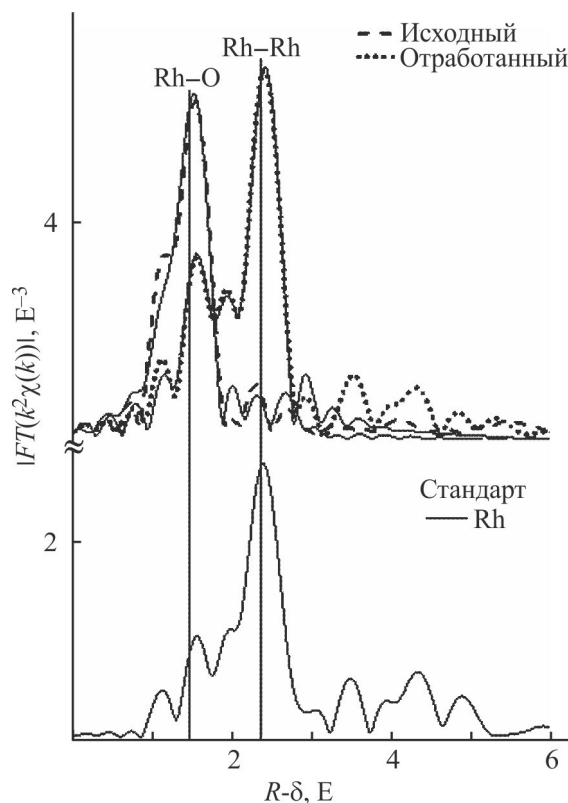


Рис. 3. EXAFS спектры на К-крае Rh исходного и отработанного (в углекислотной окислительной конверсии метана) катализатора Rh-Zn/HZSM-UZ.

Таблица 3

Структурные параметры, полученные при моделировании EXAFS на К-крае, исходного и отработанного в углекислотной окислительной конверсии метана образцов Rh-Zn/HZSM-UZ

Образец	Путь рассеяния	Координационное число N	Межатомное расстояние R , Å	Фактор Дебая–Валлера σ^2 , Å ²	Невязка R_f , %
Исходный	Rh–O	6.5 ± 0.8	2.03 ± 0.01	0.0035	2.2
	Rh–Rh	0.8 ± 1.2	2.77 ± 0.07	0.0064	
Отработанный	Rh–O	2.3 ± 0.6	2.05 ± 0.02	0.0024	0.6
	Rh–Rh	5.8 ± 0.9	2.68 ± 0.005	0.0041	

ца, тоже сохраняется, т. е. восстановление металла — частичное.

Для моделирования EXAFS была использована простая модель из двух путей рассеяния фотоэлектронов: Rh–Rh для первой координационной сферы в металлических кластерах и Rh–O для кислородного окружения родия (одноатомные металлоцентры). Результаты моделирования EXAFS приведены в табл. 3.

Таким образом, результаты моделирования EXAFS показывают, что в условиях реакции углекислотной окислительной конверсии метана в C₂-углеводороды (450°C, 3.0 МПа, 72 ч) одноатомные родиевые центры в образце Rh-Zn/HZSM-UZ частично агрегируются в кластеры, которые в этой реакции, возможно, являются неактивными.

Выводы

Установлено, что состав исходной газовой смеси и давление оказывают существенное влияние на выход C₂-углеводородов в низкотемпературной окислительной углекислотной конверсии метана в присутствии одноатомного катализатора Rh-Zn/HZSM-UZ. Образованию целевых продуктов особенно благоприятствуют большой избыток метана и наличие примесей O₂ (в количестве более 1 об%) в составе исходной газовой смеси.

В оптимальных условиях (температура 450°C, давление 3.0 МПа, состав исходной газовой смеси CH₄/CO₂/O₂/N₂ = 60/15/2.5/22.5 об%) катализатор стабильно работает в течение 10 ч. Потеря его активности в дальнейший период, наиболее вероятно, связана с переходом большей части родия из одноатомного состояния (Rh–O) в кластеры (Rh–Rh).

Благодарности

Работа выполнена в ИНХС РАН с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС

РАН. Авторы выражают благодарность Е. В. Храмову за исследование образцов катализаторов методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии.

Финансирование работы

Исследование выполнено на базе Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-73-20042).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

А. А. Панин разработал методику, провел эксперименты по окислительной углекислотной конверсии метана, выполнил анализы сырья и полученных продуктов реакций; Т. К. Обухова синтезировала образцы катализаторов; Н. Н. Ежова проанализировала результаты экспериментов и сопоставила их с литературными данными; Н. В. Колесниченко адаптировала ранее разработанную методологию осуществления реакции окислительной конверсии метана в C₂-углеводороды в присутствии CO₂ на одноатомных родиевых катализаторах применительно к исходным смесям, содержащим примесное количество O₂.

Информация об авторах

Панин Александр Алексеевич, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9748-3445>

Обухова Татьяна Константиновна
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6155-5507>

Ежова Наталья Николаевна, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5993-7277>

Колесниченко Наталия Васильевна, д.х.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2534-2624>

Список литературы

- [1] *Cai X., Hu Y. H.* Advances in catalytic conversion of methane and carbon dioxide to highly valuable products // *Energy Sci. Eng.* 2019. V. 7. N 1. P. 4–29. <https://doi.org/10.1002/ese3.278>
- [2] *Aika K.-I., Nishiyama T.* Utilization of CO₂ in the oxidative coupling of methane over PbO–MgO and PbO–CaO // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988. N 1. P. 70–71. <https://doi.org/10.1039/C39880000070>
- [3] *Xie P., Pu T., Nie A., Hwang S., Purdy S. C., Yu W., Su D., Miller J. T., Wang C.* Nanoceria-supported single-atom platinum catalysts for direct methane conversion // *ACS Catal.* 2018. N 8. P. 4044–4048. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00004>
- [4] *Kwon Y., Kim T. Y., Kwon G., Yi J., Lee H.* Selective activation of methane on single-atom catalyst of rhodium dispersed on zirconia for direct conversion // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. P. 17694–17699. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b11010>
- [5] *Панин А. А., Сташенко А. Н., Обухова Т. К., Батова Т. И., Колесниченко Н. В.* Окислительная конверсия метана в C₂-углеводороды на одноатомном родиевом цеолитном катализаторе // *ЖПХ.* 2023. Т. 96. № 8. С. 700–705. <https://doi.org/10.31857/S0044461823080029> <https://www.elibrary.ru/MHLMFX>
- [6] *Панин А. А., Сташенко А. Н., Обухова Т. К., Батова Т. И., Колесниченко Н. В.* Oxidative methane conversion to C₂-hydrocarbons on a monoatomic rhodium zeolite catalyst // *Russ. J. Appl. Chem.* 2023. V. 96. N 8. P. 788–793. <https://doi.org/10.1134/S1070427223080025>
- [6] *Батова Т. И., Сташенко А. Н., Обухова Т. К., Снатенкова Ю. М., Храмов Е. В., Садонников А. А., Голубев К. Б., Колесниченко Н. В.* Oxidative carbonylation of methane into acetic acid: Effect of metal (Zn, Cu, La, and Mg) doping on Rh/ZSM-5 activity // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2023. V. 366. ID 112953. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112953>
-

МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ КРАЕВЫХ УГЛОВ В ОПТИМИЗАЦИИ ВЫБОРА ПОЛИМЕРОВ ПРИ СОЗДАНИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ (обзор)

© Ю. Г. Богданова, В. Д. Должикова

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет,
119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
E-mail: yulibogd@yandex.ru

Поступила в Редакцию 6 июня 2024 г.

После доработки 15 августа 2024 г.

Принята к публикации 5 сентября 2024 г.

Продemonстрированы возможности метода измерения краевых углов для оптимизации выбора полимеров при создании мембран для транспорта газов, гемосовместимых материалов, полимерных композиционных материалов. В качестве параметров, используемых при выборе полимеров, выступают энергетические характеристики поверхностей полимерных пленок на различных границах раздела фаз. Показано, что величина дисперсионной составляющей поверхностной энергии плотных полимерных мембран может выступать в качестве индикатора их газопроницаемости. Представлена методика, которая на основании величин межфазной энергии твердое/полимер/модельная жидкость (вода, октан) позволяет оценить адгезионные свойства полимера в условиях лабильности функциональных групп его макромолекул в поверхностном слое при формировании композиционного материала. Продemonстрирован подход к выбору потенциально гемосовместимых полимерных материалов на основании величин их межфазной энергии полимер/вода.

Ключевые слова: смачивание; поверхностная энергия; мембраны; газопроницаемость; гемосовместимость; работа адгезии; прочность композиционных материалов

DOI: 10.31857/S0044461824040078; EDN: VYNZAG

Введение

Полимеры широко используются в самых разных практических приложениях — в биомедицине и тканевой инженерии, при совмещении компонентов композиционных материалов, при изготовлении мембран для разделения жидкостей и газов и др. На практике выбор полимерных материалов для решения конкретных задач осуществляется, как правило, эмпирическим путем, однако биосовместимость, а также транспортные, адгезионные, трибологические свойства таких материалов во многом определяются состоянием и структурой поверхностного слоя полимера. Именно поэтому определение поверхностных

характеристик полимерных материалов на различных межфазных границах может быть ориентиром для прогноза их использования при решении конкретных задач (см., например, [1–3]).

Удельная свободная поверхностная энергия γ_{sv} является одной из фундаментальных характеристик твердой поверхности, которая в значительной мере определяет пути практического использования материалов, в том числе полимерных. Поверхностная энергия большинства полимеров варьируется в интервале $\sim(20\text{--}50)$ мДж·м⁻² [4]. Анализ широкого спектра экспериментальных данных показывает, что величина γ_{sv} определяется в основном химической природой функциональных групп и плотностью их упаковки

в поверхностном слое. Фторированные поверхности обладают низкой поверхностной энергией 18–20 мДж·м⁻². При замещении фторированных групп на СН₂- и СН₃-группы γ_{SV} возрастает до ~30 мДж·м⁻². Наличие ароматических фрагментов в макромолекуле приводит к увеличению γ_{SV} до ~(33–42) мДж·м⁻², а для полиамидов и полиимидов поверхностная энергия достаточно высока ~(40–47) мДж·м⁻² [5]. Таким образом, массив накопленных к настоящему времени результатов и возможности современного полимерного дизайна позволяют осуществлять направленный синтез полимеров с заданной величиной удельной свободной поверхностной энергии γ_{SV} , которая может быть определена на основании измерений краевых углов θ на поверхности полимеров [6–8].

Измерение краевых углов давно применяется в физико-химических исследованиях для характеристики ряда свойств поверхностей твердых тел [1]. Прежде всего это связано с чрезвычайной чувствительностью краевых углов к состоянию твердой поверхности (наличию шероховатости, гетерогенности и химической неоднородности, плотности упаковки молекул твердой фазы в поверхностном слое, локальных деформаций вблизи линии смачивания, наличия загрязнений и т. п.). За последние 40 лет накоплен большой экспериментальный материал по смачиванию твердых тел различной природы разными жидкостями, значительное развитие получила молекулярная теория смачивания, которая позволяет анализировать экспериментальные данные по смачиванию поверхностей твердых тел и в первую очередь — низкоэнергетических поверхностей, для которых величина $\gamma_{SV} \leq 60$ мДж·м⁻² (полимеров, пленок органических веществ, монослоев органических молекул, самоорганизующихся на твердых носителях, и т. д.) [7, 9]. Поэтому метод смачивания широко используется при изучении поверхностных свойств твердых тел наряду с современными физико-химическими методами исследования поверхности [10–14].

Предложено множество подходов и концепций для развития методов определения удельной свободной поверхностной энергии твердого тела γ_{SV} с использованием экспериментальных значений краевых углов, однако не все методические и теоретические вопросы (в частности, принцип выбора тестовых жидкостей, способ расчета поверхностной энергии, учет влияния тонкой смачивающей пленки перед фронтом капли на результаты измерений) решены полностью и до сих пор остаются дискуссионными [13–17]. В настоящее время нет универсальной теоретической модели, описывающей все случаи поведения капли жидкости на твердой поверхности. Тем не менее, используя

различные приближения, можно с высокой степенью достоверности определить величину удельной свободной поверхностной энергии твердого тела. Наиболее полно разработаны методы определения поверхностной энергии полимерных материалов, поверхности которых по принятой классификации относятся к низкоэнергетическим [1, 5]. На практике наиболее часто применяется расчет величины γ_{SV} по уравнениям молекулярной теории смачивания в рамках подхода Оуэнса–Венда–Кабли на основании экспериментальных значений краевых углов двух или нескольких тестовых жидкостей и подхода Ван Осса, Чодери и Гуда, в котором используются значения краевых углов трех тестовых жидкостей [14–16]. Метод Оуэнса–Венда–Кабли позволяет определить дисперсионную γ_{SV}^d и полярную γ_{SV}^p составляющие поверхностной энергии $\gamma_{SV} = \gamma_{SV}^d + \gamma_{SV}^p$, а метод Ван Осса, Чодери и Гуда — γ_{SV}^d , а также кислотную γ_{SV}^+ и основную γ_{SV}^- компоненты γ_{SV}^p , величины которых отражают соответственно электроноакцепторные и электронодонорные свойства поверхности: $\gamma_{SV} = \gamma_{SV}^d + \gamma_{SV}^+ + \gamma_{SV}^-$. Следует учитывать, что значения кислотной и основной компонент тестовых жидкостей, входящие в уравнения Ван Осса, Чодери и Гуда, достаточно сильно различаются у разных авторов, что ставит под сомнение достоверность определяемых величин γ_{SV}^+ и γ_{SV}^- [17].

Часто полимерные материалы выполняют свои функции в условиях длительного контакта с жидкими средами, например, первапорационные, микро- и ультрафильтрационные мембраны, сепараторы в электрохимических источниках тока, тканеинженерные материалы и импланты. В таких условиях важным фактором является механическая стабильность материала, которая в соответствии с представлениями о самопроизвольном диспергировании определяется величиной межфазной энергии полимер/жидкость γ_{SL} . Измерение краевых углов является единственным методом, который позволяет рассчитать величину γ_{SL} . Однако при длительном контакте полимера с жидкостью необходимо учитывать возможную переориентацию лабильных групп полимера в сторону жидкости, что может привести к более низким значениям γ_{SL} по сравнению с расчетными. Для таких случаев существуют специальные подходы к измерению краевых углов и расчету γ_{SL} [18].

Цель работы — продемонстрировать возможность использования метода измерений краевых углов для определения энергетических характеристик поверхностей полимеров и материалов на их основе с целью оптимизации выбора полимеров при решении задач практического материаловедения.

Транспортные свойства сплошных полимерных мембран

В последние несколько десятилетий интенсивно развиваются методы синтеза высокопроницаемых аморфных стеклообразных полимеров, которые считаются перспективными при создании сплошных мембран для транспорта и разделения жидкостей и газов, несмотря на их неравновесное состояние и проблему старения [19]. Специфика таких мембран заключается в их микрогетерогенности, обусловленной неоднородной плотностью упаковки полимерных цепей, которая создает высокую долю неравновесного (неотрелаксированного) свободного объема (FFV) в полимере: например, для политриметилсилилпропина $FFV = 0.33$ [20, 21]. Нанопористая (микропористая по классификации ЮПАК) структура пленок высокопроницаемых полимеров с размерами пор 0.4–0.5 нм формируется самопроизвольно при их формировании из растворов.

Газотранспортные свойства сплошных мембран на основе высокопроницаемых полимеров зависят как от свойств газов, так и от свойств полимеров и описываются моделью растворения–диффузии, в соответствии с которой газ сорбируется на поверхности мембраны, диффундирует через нее под действием градиента химического потенциала и затем десорбируется.* Одним из важных факторов, влияющих на газопроницаемость P , является свободный объем [19, 22, 23], через элементы которого, согласно комбинированной теоретической модели, осуществляется диффузия молекул газа; при этом

$$P = A \exp(-B/FFV), \quad (1)$$

где A и B — постоянные [23].

Корреляция газопроницаемости пленок стеклообразных полимеров с размерами элементов свободного объема, которые были определены методом аннигиляции позитронов, установлена на большом массиве данных: чем больше величина FFV , тем выше газопроницаемость P и микропористость полимера [20].

Методы определения величины FFV в полимерах можно разделить на две группы: экспериментальные и теоретические [20, 22]. Как правило, все методы

определения величины FFV достаточно трудоемки и сложны, поэтому разработка экспрессных методов оценки газотранспортных свойств полимерных мембран является актуальной задачей. Таким экспресс-методом может быть расчет величины γ_{SV} по уравнениям молекулярной теории смачивания (с учетом вклада дисперсионной γ_{SV}^d и полярной γ_{SV}^p составляющих) с использованием экспериментальных значений краевых углов тестовых жидкостей [14, 24].

Современные теоретические подходы к описанию поверхностных сил и поверхностных явлений устанавливают взаимосвязь между интенсивностью межмолекулярных взаимодействий в объеме конденсированной фазы и величиной γ_{SV} , определяющей нескомпенсированность этих взаимодействий на поверхности [1]. Если рассмотреть взаимодействия между структурными единицами полимерной пленки (полимерными клубками) с позиций межмолекулярных взаимодействий в низкомолекулярных веществах и учесть взаимосвязь доли свободного объема с плотностью полимера ρ :

$$FFV = 1 - 1.3\rho V_w, \quad (2)$$

где V_w — ван-дер-ваальсов объем мономерного звена макромолекулы [25], то прослеживается связь между FFV и γ_{SV}^d , величина которой обусловлена дальнедействующими дисперсионными силами. Чем больше свободный объем, тем больше расстояние между центрами масс полимерных клубков, тем слабее дисперсионные взаимодействия между ними и соответственно меньше величина γ_{SV}^d . Таким образом, γ_{SV}^d может выступать в качестве параметра прогноза доли свободного объема и связанной с ней величины газопроницаемости сплошных полимерных мембран.

Анализ литературных данных показывает, что исследования влияния структуры газоразделительных мембран на основе стеклообразных полимеров на энергетические характеристики их поверхностей практически отсутствуют, хотя подходы к синтезу высокопроницаемых полимеров и варьированию доли свободного объема в них используют введение объемных боковых заместителей, способствующих самопроизвольному формированию нанопористой структуры полимерных пленок. В работах [26, 27] методом смачивания была определена величина γ_{SV} для политриметилсилилпропина с учетом вклада дисперсионных и недисперсионных составляющих и отмечено изменение этой величины под воздействием разряда постоянного тока [26] или при замещении

* *Mulder M.* Введение в мембранную технологию / Пер. с англ. Ю. П. Ямпольского, А. Ю. Алентьева под ред. Ю. П. Ямпольского, В. П. Дубяги. М.: Мир, 1999. С. 307–326 [*Mulder M.* Basic principles of membrane science and technology. Norwell, MA: Kluwer Acad. Publ., 1991].

функциональной группы малого объема в макромолекуле на более объемный заместитель [27]. Однако величины доли свободного объема и газопроницаемости исследуемых мембран определены не были, поэтому влияние указанных воздействий на величину свободного объема осталось неясным.

Взаимосвязь величин P , FFV и γ_{SV}^d была экспериментально установлена в выполненных нами исследованиях по измерению краевых углов на поверхности мембран на основе аморфных стеклообразных полимеров с известными значениями FFV и P — политриметилсилилпропина, полиметилпентена, полинорборненена, тефлонов-AF (Du Pont) [24]. Расчет величин γ_{SV} , γ_{SV}^d и γ_{SV}^p был проведен в рамках подхода Оуэнса–Венда–Кабли [6, 7, 15]:

$$\gamma_{LV}(1 + \cos\theta) = 2(\gamma_{LV}^d \gamma_{SV}^d)^{1/2} + 2(\gamma_{LV}^p \gamma_{SV}^p)^{1/2} \quad (3)$$

с использованием двух тестовых жидкостей с известными значениями γ_{LV} , γ_{LV}^d и γ_{SV}^p .

Существенно, что исследования удалось провести на одних и тех же синтетических образцах полимеров с соблюдением методик приготовления пленок на их основе, которые были использованы для экспериментов по определению газопроницаемости. Получены линейные зависимости $\gamma_{SV}^d = f(1/FFV)$ и $\ln P = f(\gamma_{SV}^d)$, которые согласуются как с результатами теоретического рассмотрения массопереноса газов через мембраны [20], так и с представлениями о взаимосвязи плотности полимеров с величиной γ_{SV}^d [28].

Позже в работе [12] подобная корреляция P и γ_{SV}^d была установлена и для полимеров, содержащих в структуре цепи полярные группы (полисульфон, триацетат целлюлозы, поливиниловый спирт).

Таким образом, дисперсионная составляющая поверхностной энергии полимерных мембран может быть параметром прогноза их газопроницаемости, а измерение краевых углов является методом экспрессного определения этого параметра.

Биосовместимость полимерных материалов (на примере гемосовместимости)

Биосовместимость материала — это возможность его функционирования при длительном контакте с биологической средой (живым организмом) без отрицательных последствий как для живого организма, так и самого материала. Биосовместимые материалы, предназначенные для работы в контакте с кровью, принято относить к гемосовместимым [29]. Такие материалы применяются в оперативной медицине для изготовления имплантов и скаффолдов (матриков), а

также при производстве катетеров, стентов, шовных нитей, мембран для гемодиализа, инструментов для оперативной хирургии и других медицинских вспомогательных приспособлений. Гемосовместимые материалы не должны провоцировать тромбообразование, оказывать отрицательное воздействие на форменные элементы и ферментную систему крови (что подразумевает биохимическую инертность), а также не провоцировать инфекционные воспалительные процессы и сохранять свои функциональные свойства, что особенно важно при контакте с кровью в течение длительного времени [29].

Спектр веществ для изготовления гемосовместимых материалов очень широк и включает как углеводородные и фторуглеродные гидрофобные полимеры (тефлон, полиэтилен, полипропилен), так и полимеры, содержащие лабильные полярные группы (производные сшитого полидиметилсилоксана, полисульфона, полиакриламида, целлюлозы, сегментированные полиуретаны, поликапролактоны и др.) [29]. Гидрофобные материалы, контактирующие с кровью, содержащей антикоагулянты, представляются более предпочтительными для медиков из-за своей химической инертности. Гидрофобные материалы (например, изотропный пиролитический углерод) используются и при изготовлении сердечных клапанов, чтобы избежать лишней нагрузки на миокард и не создавать помехи для нормального кровотока. В то же время граница раздела кровь/гидрофобный материал характеризуется достаточно большой величиной межфазной энергии, которая определяет адсорбцию и адгезию компонентов крови к поверхности материала. Эти процессы могут привести к нежелательным последствиям, в первую очередь — к тромбозу; эта проблема особенно актуальна при низких скоростях кровотока.

Развитие современных синтетических подходов к созданию новых потенциально гемосовместимых полимеров, возможностей создания новых материалов и методов тканевой инженерии актуализирует проблему разработки экспрессных физико-химических тестов, позволяющих оптимизировать выбор полимеров для решения конкретной биомедицинской задачи. Для этой цели метод смачивания является очень удобным, с учетом того что контакт крови с материалом начинается именно с его поверхности.

Были проведены многочисленные исследования, направленные на разработку критериального фильтра для оценки гемосовместимости полимерных материалов с использованием экспериментальных значений краевых углов жидкостей на их поверхности, энергетических характеристик поверхностей поли-

меров, рассчитанных по данным метода смачивания, и данных об адсорбции белков плазмы и адгезии форменных элементов крови [29, 30]. Эти исследования касались в основном прогнозирования одного из аспектов гемосовместимости — тромборезистентности материалов, регулирование которой представляет кардинальную проблему полимеров биомедицинского назначения.

В качестве характеристики гемосовместимых материалов было предложено использовать краевые углы натекания воды (θ_a). Проведение корреляции между величиной краевого угла и гемосовместимостью материала позволило установить, что если $\theta_a \approx 60^\circ$, то в первом приближении материал проявляет тромборезистентность. В связи с этим широкое распространение получили разные способы гидрофилизации исходно гидрофобных поверхностей полимеров [30]. Однако предложенный критерий и эмпирические корреляции не могли объяснить поведение некоторых групп биоматериалов и не охватывали всего разнообразия полимеров, проходивших тестирование на биосовместимость [29].

Среди методов оценки гемосовместимости полимеров можно отметить определение гидрофильно-липофильного баланса поверхности, критического поверхностного натяжения γ_c , измерение краевых углов воды, гистерезиса краевых углов, исследование и сопоставление дисперсионных γ_{dSV}^d и полярных компонент γ_{pSV}^p свободной поверхностной энергии γ_{SV} . Предложенные критерии, вытекающие из указанных исследований, были недостаточно четкими, выполнялись лишь для определенных групп полимеров и никогда не удовлетворяли всему множеству полимерных материалов, проходивших тестирование на гемосовместимость [29, 30].

Было установлено, что поверхность гемосовместимых полимеров умеренно адсорбирует из плазмы крови сывороточный альбумин, слабо адсорбирует другие плазменные белки и не обнаруживает адгезии клеточных компонентов крови. При этом альбумин способствует тромборезистентности при условии сохранения нативной конформации макромолекул [29, 30].

В отношении адсорбции белков и адгезии клеток крови можно выделить две стратегии создания тромборезистентных полимерных материалов. Согласно одной из них, материал должен иметь такую величину межфазной энергии на границе с водой, которая приведет к избирательной адсорбции сывороточного альбумина, слой последнего способствует тромборезистентности, не провоцируя адгезию тромбоцитов. При таких условиях материал может быть в доста-

точной степени гидрофобен. Другая концепция предусматривает термодинамический запрет адсорбции любого белка на поверхности материала, что подразумевает гидрофильность материала и низкую величину межфазной энергии границы полимер/вода [29]. Однако в исследованиях, проведенных в рамках этих концепций, не была учтена возможная лабильность поверхностных групп материала при длительном контакте с кровью.

Эту трудность удалось преодолеть группе американских исследователей под руководством E. Ruckenstein [31]. В основу исследований были положены следующие представления:

— поведение полимера в биологической среде определяет величина равновесной межфазной энергии в модельной системе (полимер/вода) γ_{SW} , а не свободная поверхностная энергия γ_{SV} ;

— величина γ_{SW} (полимер/вода, полимер/раствор белка или полимер/кровь) должна быть близка к межфазному натяжению клетка/вода или клетка/плазма крови и, по разным оценкам, составляет доли или единицы мДж·м⁻²;

— величина γ_{SW} полимер/вода зависит от времени контакта поверхности полимера с водой (иногда начальные и конечные величины отличаются более чем в 2 раза). Это связано с тем, что полярность поверхности полимера заметно увеличивается в результате перестройки поверхностного слоя из-за гибкости полимерных цепей и проникновения воды в приповерхностный слой полимера. Поэтому вначале необходимо выдержать полимер длительное время в воде (уравновесить с водой, чтобы произошла перестройка поверхностных групп в приповерхностном слое) и затем определять равновесное значение межфазной энергии гидратированного полимера $\gamma_{SW(W)}$;

— полимер не должен обнаруживать заметного изменения реологических и прочностных свойств при взаимодействии с водой и компонентами крови. При значительном снижении $\gamma_{SW(W)}$ поверхность полимера повреждается вследствие самопроизвольного диспергирования.

В качестве критериального значения авторами предложена достаточно условная величина $\gamma_{SW(W)} \approx 1-3$ мДж·м⁻², которая соответствует межфазному натяжению на границе клетка/плазма. На практике все из тестируемых полимеров с хорошей гемосовместимостью имели значение $\gamma_{SW(W)}$, близкое к этой величине [31].

В основе развиваемых теоретических представлений лежат следующие положения:

— общая поверхностная энергия твердого тела (S) и поверхностное натяжение жидкости (L) на границе

с воздухом (V) могут быть представлены как сумма дисперсионных и полярных компонент:

$$\gamma_{SV} = \gamma^{d}_{SV} + \gamma^{p}_{SV}, \gamma_{LV} = \gamma^{d}_{LV} + \gamma^{p}_{LV}; \quad (4)$$

— работа адгезии жидкости к поверхности материала, равная $W_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL}$, также определяется суммой дисперсионных и полярных компонент: $W_{SL} = W^{d}_{SL} + W^{p}_{SL}$;

— W^{d}_{SL} и W^{p}_{SL} могут быть выражены как среднегеометрические величины:

$$W^{d}_{SL} = (\gamma^{d}_{SV}\gamma^{d}_{LV})^{1/2}, W^{p}_{SL} = (\gamma^{p}_{SV}\gamma^{p}_{LV})^{1/2}. \quad (5)$$

В соответствии с концепцией E. Ruckenstein, компоненты свободной поверхностной энергии материалов (в особенности γ^{d}_{SV}) в неполярном окружении не зависят от природы неполярной фазы (т. е. одинаковы для всех углеводородов и для воздуха). Полярные компоненты могут изменяться при длительном контакте полимера с полярной фазой. Для характеристики поверхности твердого тела существенное значение приобретают две равновесные величины: поверхностная энергия полимера в полярном окружении (γ_{SW}) и поверхностная энергия полимера в неполярном окружении, например, в октане (γ_{SO}), при этом величина $\gamma_{SO} \approx \gamma_{SV}$.

Для определения величины $\gamma_{SW(W)}$ поверхности полимера, приведенной в равновесие с водой, и последующего расчета значений дисперсионной и недисперсионной составляющих этой величины разработана методика на основании измерений краевых углов натекания, оттекания и избирательного смачивания [31].

Расчет проводят по уравнению

$$\gamma_{SW(W)} = [(\gamma^{p}_W)^{1/2} - (\gamma^{p}_{SW})_{1/2} + (\gamma^{d}_W)^{1/2} - (\gamma^{d}_{SW})_{1/2}]^2, \quad (6)$$

где γ^{p}_W и γ^{d}_W — полярная и дисперсионная составляющие поверхностного натяжения воды соответственно, γ^{p}_{SW} и γ^{d}_{SW} — полярная и дисперсионная составляющие межфазного натяжения на границе твердая поверхность/вода.

Определение двух последних величин проводят по краевым углам оттекания воды — при подведении пузырька воздуха (θ_{VW}) и избирательного смачивания (θ_{OW}) — при подведении капли октана к поверхности образца, предварительно выдержанного в воде в течение 24 ч. Расчет проводят по уравнениям

$$\gamma^{p}_{SW} = (-\gamma_{OW} \cdot \cos\theta_{OW} + \gamma_W - \gamma_O)^2 / 4\gamma^{p}_W, \quad (7)$$

$$\gamma^{d}_{SW} = (\gamma_{OW} \cdot \cos\theta_{OW} - \gamma_W \cdot \cos\theta_{VW} + \gamma_O)^2 / 4\gamma_O, \quad (8)$$

где γ_W , γ_O и γ_{OW} — поверхностное натяжение воды, октана и межфазное натяжение вода/октан соответственно [31].

Таким образом, по предложенной методике определяют величину $\gamma_{SW(W)}$ тестируемых на гемосовместимость полимеров. В случае, если эта величина находится в диапазоне $\gamma_{SW(W)} = 1-3$ мДж·м⁻², полимер рекомендуют для дальнейших медико-биологических исследований. Однако для полимерных материалов, используемых в медицинской практике, $\gamma_{SW(W)}$ может иметь и более широкий интервал значений. Например, для силиконового эластомера $\gamma_{SW(W)} = 5.8$ мДж·м⁻², полиуретанов $\gamma_{SW(W)} = 0.1-1.1$ мДж·м⁻², силиконизированного стекла $\gamma_{SW(W)} = 0.1-3.5$ мДж·м⁻² [18, 30, 31]. Значения величины $\gamma_{SW(W)} < 1$ мДж·м⁻² не исключают использование полимера в качестве гемосовместимого материала при условии, что не происходит заметного понижения его прочности при длительном контакте с биологической средой [30].

Нами были определены энергетические характеристики поверхностей новых полимеров класса полиолефинкетон — строго чередующихся сополимеров монооксида углерода с пропиленом, этиленом и пропиленом или бутеном-1 соответственно и показана потенциальная их гемосовместимость. При этом было установлено, что на поверхности более гидрофобного сополимера монооксида углерода с пропиленом, для которого $\gamma_{SW(W)} = 14.5$ мДж·м⁻², необратимо адсорбируется монослой альбумина, характеризующийся значением межфазной энергии полимер/вода, удовлетворяющим критерию E. Ruckenstein, а на поверхностях сополимеров монооксида углерода с пропиленом и бутеном-1 с изначально низкими значениями $\gamma_{SW(W)} = 3.6-3.9$ мДж·м⁻² наблюдается обратимая адсорбция белков плазмы крови [32].

Изложенные подходы и критерии оценки гемосовместимости позволяют выбрать полимерные материалы в соответствии с критериальными фильтрами для дальнейших медико-биологических исследований. Тем не менее в некоторых случаях этот выбор сделать достаточно сложно. Так, неоднозначными оказались результаты тестирования новых высокопроницаемых стеклообразных полимеров, перспективных для создания на их основе мембран для экстракорпоральной мембранной оксигенации крови, с использованием как традиционных физико-химических методов и подходов, так и биомедицинских методов определения гемосовместимости, основанных на анализе изменений форменных элементов крови здоровых

доноров в результате адгезии на поверхности полимера [33]. Несмотря на то что были определены полимеры, перспективные для создания диффузионных мембран оксигенаторов (триметилсилилзамещенный политрициклононен, полигексафторпропилен и частично-кристаллический полифениленоксид), однозначные корреляции между результатами физико-химических исследований и биомедицинских тестов для некоторых полимеров получены не были. Возможной причиной этого является повышенная сорбция низкомолекулярных компонентов крови на поверхности высокопроницаемых полимеров, в результате которой полимер теряет тромборезистентность и становится непригодным к применению в качестве диффузионного покрытия.

Модифицирование поверхности импланта, изначально плохо совместимого с кровью, адсорбционными слоями различных веществ может быть одним из способов создания тромборезистентного материала. Например, заметный тромболический эффект может быть достигнут при использовании в качестве модификаторов веществ, сходных по химической структуре с антикоагулянтами — гепарином [3]. Перспективными модификаторами являются и другие биологически активные вещества — фосфолипиды, полисахариды, олигопептиды, а также вещества, содержащие полиэтиленоксидные фрагменты: полиэтиленгликоли, плуроники, оксиэтилированные неионогенные ПАВ, которые не только гидрофилизуют поверхность и снижают межфазное натяжение на границе полимер/среда, но и препятствуют контакту белковых молекул с модифицированной поверхностью [29]. Однако с модифицированием связана проблема закрепления адсорбционных слоев на поверхности. Эта проблема может быть решена при использовании смесей плуроников, оксиэтилированных неионогенных ПАВ и олигосахаридов с низкомолекулярными поверхностно-активными веществами (ПАВ) за счет синергических эффектов при адсорбции компонентов смесей на твердой поверхности. Нами были разработаны приемы модифицирования полистирола с целью улучшения его тромборезистентности смешанными адсорбционными слоями классических катионных ПАВ (хлориды цетилтриметиламмония, цетилпиридиния), обладающих антибактериальными свойствами, с карбоксиметилхитином [34], а также смешанными адсорбционными слоями Твин-80 и сывороточного альбумина [30]. Устойчивость модифицирующих слоев при малых величинах межфазной энергии гра-

ницы модифицированный полистирол/вода была доказана методами смачивания, пьезоэлектрического микровзвешивания и радиоактивных индикаторов. Также было показано, что тромборезистентность полистирола, например, может быть повышена путем модифицирования его поверхности полиэлектролитами [35].

Метод смачивания оказался востребован при решении проблемы создания тканеинженерных сосудистых протезов малого диаметра, решение которой очень актуально для современной медицины в связи с тромбозом при их имплантации из-за малой скорости кровотока [36]. Основой таких протезов является искусственный матрикс — каркас, выполненный из биodeградируемых полимеров, на котором закрепляются аутологичные клетки, из которых формируется новая ткань. Имплант должен иметь строение, схожее с организацией тканей нативных сосудов, не препятствовать проходимости и полноценной миграции клеток пациента из кровотока для успешного формирования новой сосудистой ткани, которое возможно при условии хорошей клеточной адгезии. В свою очередь хорошая адгезия клеток реализуется на гидрофильных (полярных) поверхностях: чем больше γ^{PSV} , тем лучше адгезия клеток. Выбор материала и способа изготовления таких матриксов с определенными механическими характеристиками, благоприятных для миграции аутологичных клеток и адаптивного роста новой сосудистой ткани *in situ*, представляет отдельную научную проблему. Однако помимо этого существует комплексная задача антимикробной защиты матриксов и придания атромбогенных свойств их внутренней поверхности. Для этих целей было проведено химическое модифицирование внутренней поверхности матриксов — нетканых материалов из смеси поликапролактона и полигидроксibuтирата/валерата слоем поливинилпирролидона, на поверхность этого слоя путем адсорбционного модифицирования поверхности наносили катионное ПАВ и антикоагулянт в различных соотношениях.

Было показано, что такой способ модифицирования позволяет получить материалы, характеризующиеся достаточно высокими значениями γ^{PSV} и величиной межфазной энергии материал/вода $\gamma_{SW(W)}$, удовлетворяющей критерию гемосовместимости. Однако ни γ^{PSV} , ни $\gamma_{SW(W)}$ оказалось невозможным использовать в качестве параметров прогноза клеточной адгезии, поскольку они были очень близки для всех исследованных образцов, в том числе и для тех, на которых адгезия клеток сильно различалась.

Адгезионные свойства полимеров

Адгезия полимеров к твердым субстратам является ключевым фактором в обеспечении прочности полимерных композиционных материалов, в которых полимеры являются связующими или аппретами. Если прочность композита определяется прочностью границы раздела полимерное связующее/наполнитель, то процесс формирования адгезионного соединения можно рассматривать в рамках молекулярной теории адгезии [37], и в этом случае метод смачивания является весьма информативным при оптимизации выбора полимеров в качестве связующих или аппретов при совмещении компонентов композиционных материалов, а также при модифицировании полимерных связующих.

Работу адгезии связующего (W_a , мДж·м⁻²) можно рассчитать, непосредственно измеряя краевой угол капли связующего θ на поверхности наполнителя, по уравнению Юнга–Дюпре:

$$W_a = \gamma_{1(LV)}(1 + \cos\theta), \quad (9)$$

где $\gamma_{1(LV)}$ — поверхностное натяжение связующего.

Препятствием для такого способа расчета может быть высокая вязкость связующего и изменение его реологических характеристик, например, в результате отверждения. Расчет W_a можно провести по уравнениям молекулярной теории смачивания

$$W_a = 2[(\gamma^d_{(LV)}\gamma^d_{(SV)})^{1/2} + [(\gamma^p_{(LV)}\gamma^p_{(SV)})^{1/2}]. \quad (10)$$

Для этого нужно знать полярные (p) и дисперсионные (d) компоненты поверхностного натяжения связующего ($\gamma_{(LV)}$) и удельную свободную поверхностную энергию волокна ($\gamma_{(SV)}$) [38].

Для определения состава связующего, обладающего высоким значением W_a к наполнителю, применяется метод Бергера, разработанный для металл-полимерных систем. Параметром прогноза в данном случае является параметр кислотности (D), величина которого отражает донорно-акцепторные взаимодействия (ab) на поверхности связующего и наполнителя:

$$D = 2[(\gamma^{ab}_{SV/L1} + \gamma^{ab}_{SV/L2})^{1/2} - (\gamma^{ab}_{SV/L3} + \gamma^{ab}_{SV/L4})^{1/2}], \quad (11)$$

где $\gamma^{ab}_{SV/L}$ — межфазная энергия поверхности раздела наполнитель или связующее/тестовая жидкость, которые рассчитывают по уравнению Юнга–Дюпре или по уравнению молекулярной теории смачивания в рамках подхода Ван Осса, Чодери и Гуда [1, 16];

индексы L1, L2 и L3, L4 относятся к тестовым жидкостям — кислотам (1, 2) и основаниям (3, 4) Льюиса.

В рамках всех перечисленных подходов требуется знать поверхностное натяжение полимерного связующего, которое может изменяться в процессе отверждения, удельную свободную поверхностную энергию наполнителя, а также их дисперсионную и полярную (или кислотно-основную) составляющие. Эти величины не всегда можно определить корректно, кроме того, ни один из этих подходов не учитывает возможную лабильность поверхностных групп связующего при наличии пластификаторов и термообработке.

Нами был предложен подход к оценке адгезионных свойств полимерных связующих на основании определения работы адгезии связующего к жидкостям, моделирующим полярный (вода) и неполярный (октан) твердый субстраты. В качестве параметров прогноза в рамках данного подхода используются величины работы адгезии полимера к полярной фазе:

$$W_{pp} = \gamma_{SV} + \gamma_W - \gamma_{S(W)W}, \quad (12)$$

к неполярной фазе:

$$W_{dd} = \gamma_{SV} + \gamma_O - \gamma_{SO} \quad (13)$$

и при совмещении полярной и неполярной фаз:

$$W_{dp} = \gamma_{SV} + \gamma_O - \gamma_{S(O)W}. \quad (14)$$

При этом величины γ_{SV} полимерного связующего определяются двухжидкостным методом, а величины $\gamma_{S(W)W}$, γ_{SO} и $\gamma_{S(O)W}$ — по методике, предложенной Е. Ruckenstein [18, 31]. Расчет γ_{SO} и $\gamma_{S(O)W}$ проводят по уравнениям

$$\gamma_{SO} = \gamma^d_{SO} + \gamma^p_{SO} + \gamma_O - 2(\gamma^d_{SO}\gamma_O)^{1/2}, \quad (15)$$

$$\gamma^p_{SO} = (\gamma_{OW} \cdot \cos\theta_{WO} + \gamma_{SW} - \gamma_O)^2 / (4\gamma^p_W), \quad (16)$$

где θ_{WO} — краевой угол воды на поверхности полимера, погруженного на 24 ч в октан,

$$\gamma_{S(O)W} = \gamma^p_{SW} + [(\gamma^d_{SO})^{1/2} - (\gamma^d_{SW})^{1/2}]. \quad (17)$$

Прогноз прочности композиционных материалов на основании сопоставления величин работы адгезии в соответствующих модельных системах был подтвержден при сопоставлении результатов прочностных испытаний микропластиков на основе углеродных, стеклянных и базальтовых волокон и

эпоксисиловолачной смолы ЭНФБ (ТУ 1-596-36–82), модифицированной полиамидокислотой лак ПИ-ЛК (ТУ 6-05-211-1392–85) [38], однослойных стеклопластиков с полиэтиленовой и полиамидной матрицей, в которых в качестве аппретов стеклоткани были использованы полиолефинкетоны [32], композиционных материалов, в которых в качестве наполнителя были использованы стальная и графитовая фольга с различными полимерными связующими [39].

Известно, что предыстория полимерных пленок оказывает значительное влияние на их характеристики. Разработанный нами подход был применен для изучения влияния качества растворителя на адгезионные свойства пленок сополимеров на основе стирола и н-бутилакрилата [40]. Нами был предложен методологический подход к изучению влияния природы растворителя на адгезионные свойства пленок бинарных сополимеров с различной микроструктурой цепи, основанный на комплексном анализе величин термодинамической работы адгезии в модельных системах полимер/жидкость (W_{dd} и W_{pp}), результатов механических испытаний и квантово-химических расчетов взаимодействия фрагментов макромолекул с молекулами растворителей, из которых сформированы пленки, и с молекулами модельных жидкостей. Комплексный подход позволил предсказать в модельных системах адгезионную прочность соединений пленок сополимеров, сформированных из различных растворителей, с полярными и неполярными твердыми субстратами, подтвердить прогнозы прочностными тестами и объяснить переориентацию фрагментов макромолекул при контакте с модельной жидкостью.

Заключение

Развитие методов полимерного дизайна, появление большого числа новых полимеров для создания на их основе композиционных, биосовместимых и мембранных материалов требуют развития экспрессных методик, позволяющих оптимизировать выбор полимера для решения конкретных задач. В данной работе продемонстрированы новые возможности метода смачивания и новые подходы, позволяющие осуществить этот выбор.

Проведенные исследования поверхностных свойств полимерных материалов показывают, что поверхностная энергия полимера γ_s на различных границах раздела фаз является критерием для прогноза их использования во многих практических приложениях. Для мембранных технологий таким

параметром является дисперсионная составляющая удельной свободной поверхностной энергии полимера γ_{dsv} . При прогнозировании гемосовместимости и адгезионных свойств можно использовать значения межфазной энергии на границе полимер/полярная среда и полимер/неполярная среда. Экспресс-методом определения указанных величин является измерение краевых углов в условиях натекания, оттекания и избирательного смачивания.

Таким образом, метод измерения краевых углов является удобным, простым в экспериментальном аспекте и доступным при выборе полимерных материалов для решения конкретных технологических задач. Измерение краевых углов представляет собой экспрессный и высокочувствительный метод определения различных свойств поверхности твердых тел, в частности, позволяет достоверно определить физико-химические параметры поверхности, на основании которых возможно прогнозирование использования полимеров в различных технологиях.

Финансирование работы

Работа выполнена по госбюджетной тематике НИР (номер ЦИТИС: 121031300084-1).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Должикова Валентина Дмитриевна, к.х.н., в.н.с. кафедры коллоидной химии МГУ им. М. В. Ломоносова

ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-5460-7452>

Богданова Юлия Геннадиевна, к.х.н., с.н.с. кафедры коллоидной химии МГУ им. М. В. Ломоносова
ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-4354-4799>

Список литературы

- [1] *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей / Пер. с англ. И. Г. Абидора под ред. З. М. Зорина и В. М. Муллера. М.: Мир, 1979. С. 268–286 [Adamson A. W. Physical chemistry of surfaces. NY: Wiley, 1976].
- [2] *Бойнович Л. Б., Емельяненко А. М.* Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 7. С. 619–638 [Boinovich L. B., Emelyanenko A. M.

- Hydrophobic materials and coatings: Principles of design, properties and applications // *Russ. Chem. Rev.* 2008. V. 77. N 7. P. 583–600. <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n07ABEH003775>].
- [3] *Измайлова В. Н., Ямпольская Г. П., Сумм Б. Д.* Поверхностные явления дисперсных системах. М.: Химия, 1988. С. 196–199.
- [4] *Zisman W. A.* Relation of equilibrium contact angle to liquid and solid constitution // *Adv. Chem. Ser. Washington. Am. Chem. Soc.* 1964. N 43. P. 1–51. <https://doi.org/10.1021/ba-1964-0043.ch001>
- [5] *Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В.* Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. С. 93–99.
- [6] *Vojtechovska J., Kvitek L.* Surface energy — effects of physical and chemical surface properties // *Acta Univ. Palacky. Olomouc. Chemica* 44. 2005. P. 25–49.
- [7] *Kloubek J.* Development of methods for surface free energy determination using contact angles of liquids on solids // *Adv. Colloid Int. Sci.* 1992. V. 38. P. 99–142. [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(92\)80044-X](https://doi.org/10.1016/0001-8686(92)80044-X)
- [8] *Kwok D. Y., Neumann A. W.* Contact angle measurement and contact angle interpretation // *Adv. Colloid Int. Sci.* 1999. V. 81. P. 176–249. [https://doi.org/10.1016/s0001-8686\(98\)00087-6](https://doi.org/10.1016/s0001-8686(98)00087-6)
- [9] *Genser J., Efimenko K.* Recent developments in superhydrophobic surfaces and their relevance to marine fouling: A review // *Biofouling.* 2006. V. 22. N 5. P. 339–360. <https://doi.org/10.1080/08927010600980223>
- [10] *Waldner C., Hirn U.* Modeling liquid penetration into porous materials based on substrate and liquid surface energies // *J. Colloid Int. Sci.* 2023. V. 640. P. 445–455. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.02.116>
- [11] *Dolzhikova V. D., Bogdanova Yu. G.* A new technique for elucidation of the surfactants effect on the water uptake by Nafion membranes // *J. Colloid Polym. Sci.* 2019. V. 297. N 3. P. 469–473. <https://doi.org/10.1007/s00396-018-4446-0>
- [12] *Sazanova T. S., Otvagina K. V., Kryachkov S. S., Zarubin D. M., Fukina D. G., Vorotyntsev A. V., Vorotyntsev I. V.* Revealing the surface effect on gas transport and mechanical properties in nonporous polymeric membranes in terms of surface free energy // *Langmuir.* 1920. V. 36. P. 12911–12921. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c02140>
- [13] *Carre A.* Polar interactions at liquid/polymer interfaces // *J. Adhesion Sci. Technol.* 2007. V. 21. N 10. P. 961–981. <https://doi.org/10.1163/156856107781393875>
- [14] *Kung C. H., Sow P. K., Zahiri B., Mérida W.* Assessment and interpretation of surface wettability based on sessile droplet contact angle measurement: Challenges and opportunities // *Adv. Mater.* 2019. V. 6. N 18. P. 1900839. <https://doi.org/10.1002/admi.201900839>
- [15] *Sharma P. K., Hanumantha Rao K.* Analysis of different approaches for evaluation of surface energy of microbial cells by contact angle goniometry // *Adv. Colloid Int. Sci.* 2002. V. 98. P. 341–363. [https://doi.org/10.1016/s0001-8686\(02\)00004-0](https://doi.org/10.1016/s0001-8686(02)00004-0)
- [16] *Van Oss C. J., Chaudhury M. K., Good R. J.* Monopolar surfaces // *Adv. Colloid Int. Sci.* 1987. V. 28. P. 35–64. [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(87\)80008-8](https://doi.org/10.1016/0001-8686(87)80008-8)
- [17] *Chibowski E., Ontiveros-Ortega A., Perea-Carpio R.* On the interpretation of contact angle hysteresis // *J. Adhesion Sci. Technol.* 2002. V. 16. N 10. P. 1367–1404. <https://doi.org/10.1163/156856102320252859>
- [18] *Ruckenstein E., Lee S. H.* Estimation of the equilibrium surface free energy components of restructuring solid surfaces // *J. Colloid Int. Sci.* 1987. V. 120. N 1. P. 153–161. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(87\)90334-1](https://doi.org/10.1016/0021-9797(87)90334-1)
- [19] *Алентьев А. Ю., Рыжих В. Е., Сырцова Д. А., Белов Н. А.* Полимерные материалы для решения актуальных задач мембранного газоразделения // *Успехи химии.* 2023. Т. 92. № 6. С. 1–22 [*Alentiev A. Yu., Ryzhikh V. E., Syrtsova D. A., Belov N. A.* Polymer materials for solving actual problems of membrane gas // *Russ. Chem. Rev.* 2023. V. 92. N 6. RCR5083. <https://doi.org/10.59761/RCR5083>].
- [20] *Рыжих В. Е., Алентьев А. Ю., Ямпольский Ю. П.* Связь газотранспортных параметров аморфных стеклообразных полимеров с их свободным объемом по данным метода аннигиляции позитронов // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.* 2013. Т. 55. № 4. С. 403–411 [*Ryzhikh V. E., Alent'ev A. Y., Yampol'skii Y. P.* Relation of gas-transport parameters of amorphous glassy polymers to their free volume: Positron annihilation study // *Polym. Sci. Ser. A.* 2013. V. 55. N 4. P. 244–252. <https://doi.org/10.1134/s0965545x13040068>].
- [21] *Волков А. В., Волков В. В., Хотимский В. С.* Мембраны на основе поли-1-триметилсиллил-1-пропина для разделения жидкостей // *Высокомолекуляр. соединения.* 2009. Т. 51. № 11. С. 2113–2128 [*Volkov A. V., Volkov V. V., Khotimskii V. S.* Membranes based on poly[(1-trimethylsilyl)-1-propyne] for liquid-liquid separation // *Polym. Sci. Ser. A.* 2009. V. 51. N 11–12. P. 1367–1382. <https://doi.org/10.1134/s0965545x09110212>].
- [22] *Ямпольский Ю. П.* Методы изучения свободного объема в полимерах // *Успехи химии.* 2007. Т. 76. № 1. С. 66–87 [*Yampol'skii Y. P.* Methods for investigation of the free volume in polymers // *Russ. Chem. Rev.* 2007. V. 76. N 1. P. 59–78. <https://doi.org/10.1070/RC2007v076n01ABEH003629>].
- [23] *Park J. Y., Paul D. R.* Correlation and prediction of gas permeability in glassy polymer membrane materials via a modified free volume based group contribution

- method // *J. Membr. Sci.* 1997. V. 125. P. 23–39. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(96\)00061-0](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(96)00061-0)
- [24] Богданова Ю. Г., Должикова В. Д. Связь энергетических характеристик поверхностей полимерных мембран с их транспортными свойствами // *ЖПХ*. 2018. Т. 91. № 8. С. 1154–1165 [Bogdanova Y. G., Dolzhikova V. D. Relationship between energy characteristics of surface of polymeric membranes and their transport properties // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. N 8. P. 1311–1321. <https://doi.org/10.1134/S1070427218080098>].
- [25] *Materials science of membranes for gas and vapor separation* / Eds Yu. Yampolskii, I. Pinnau, B. D. Freeman. Chichester: Wiley, 2006. P. 16.
- [26] Костина Ю. В., Гильман А. Б., Волков В. В., Пискарев М. С., Легков С. А., Литвинова Е. Г., Бондаренко Г. Н. Воздействие разряда проточного тока на свойства поверхности мембраны из поли[1-(триметилсилил)-1-пропин]а // *Химия высоких энергий*. Т. 43. № 6. С. 566–568 [Kostina Y. V., Gil'man A. B., Volkov A. V., Piskarev M. S., Legkov S. A., Litvinova E. G., Bondarenko G. N. The effect of direct-current discharge treatment on the surface properties of a poly(1-(trimethylsilyl)-1-propyne) membrane // *High Energy Chem.* 2009. V. 43. N 6. P. 509–511. <https://doi.org/10.1134/s0018143909060162>].
- [27] Полевая В. Г., Бондаренко Г. Н., Шандрюк Г. А., Должикова В. Д., Хотимский В. С. Синтез и свойства бромированного поли(1-триметилсилил-1-пропина) // *Изв. АН. Сер. хим.* 2016. № 4. С. 1067–1071 [Polevaya V. G., Bondarenko G. N., Shandryuk G. A., Khotimsky V. S., Dolzhikova V. D. Synthesis and properties of brominated poly(1-trimethylsilyl-1-propine) // *Russ. Chem. Bull.* 2016. V. 65. N 4. P. 1067–1071. <https://doi.org/10.1007/s11172-016-1414-z>].
- [28] Ван Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976. С. 100–102 [Van Krevelen D. V. Properties of polymers correlations with chemical structure. EPC: Amsterdam, 1972].
- [29] *Биосовместимые материалы* / Под ред. В. И. Севостьянова, М. П. Кирпичникова. М.: Мед. инф. агентство, 2011. С. 77–121.
- [30] Ямпольская Г. П., Должикова В. Д. Модифицирование поверхности полистирола комплексом бычий сывороточный альбумин–Твин-80 и прогнозирование биосовместимости // *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*. 2007. Т. 48. № 1. С. 33–37 [Yampol'skaya G. P., Dolzhikova V. D. Surface modification of polystyrene with the bovine serum albumin-Tween 80 complex and a forecast of biocompatibility // *Moscow Univ. Bull. Ser. Khim.* 2007. V. 62. N 1. P. 27–31. <https://doi.org/10.3103/s0027131407010075>].
- [31] Ruckenstein E., Gourisfnkar S. V. Preparation and characterization of thin film surface coatings for biological environments // *Biomaterials*. 1986. V. 7. N 6. P. 403–422. [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(86\)90028-1](https://doi.org/10.1016/0142-9612(86)90028-1)
- [32] Богданова Ю. Г., Должикова В. Д., Мажуга А. Г. Адгезионные характеристики полиолефинкетон в модельных системах полимер–жидкость // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2010. № 7. С. 2–7 [Bogdanova Y. G., Dolzhikova V. D., Mazhuga A. G. Polyolefin ketones adhesive characteristics in model systems polymer–liquid // *Polym. Sci. Ser. D*. 2011. V. 4. N 1. P. 8–12. <https://doi.org/10.1134/s1995421211010023>].
- [33] Алентьев А. Ю., Богданова Ю. Г., Должикова В. Д., Белов Н. А., Никифоров Р. Ю., Алентьев Д. А., Карпов Г. О., Бермешев М. В., Боровкова Н. В., Евсеев А. К., Макаров М. С., Горончаровская И. В., Сторожева М. В., Журавель С. В. Оценка гемосовместимости полимерных мембранных материалов для оксигенации крови // *Мембраны и мембран. технологии*. 2020. Т. 10. № 6. С. 393–408 [Alentiev A. Y., Bogdanova Y. G., Dolzhikova V. D., Belov N. A., Nikiforov R. Y., Alentiev D. A., Karpov G. O., Bermeshev M. V., Borovkova N. V., Evseev A. K., Makarov M. S., Goroncharovskaya I. V., Storozheva M. V., Zhuravel S. V. The evaluation of the hemocompatibility of polymer membrane materials for blood oxygenation // *Membranes and Membr. Techn.* 2020. V. 2. N 6. P. 368–382. <https://doi.org/10.1134/s2517751620060025>].
- [34] Богданова Ю. Г., Должикова В. Д., Бабак В. Г., Вихорева Г. А. Смачивающее и модифицирующее действие карбоксиметилхитина в присутствии хлорида тетрадецилтриметиламмония // *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*. 2004. Т. 45. № 6. С. 366–369 [Bogdanova Y. G., Dolzhikova V. D., Babak V. G., Vikhoreva G. A. Wetting and modifying action of carboxymethylchitin in the presence of tetradecyltrimethylammonium chloride // *Moscow Univ. Bull. Ser. Khim.* 2004. V. 59. N 6. P. 8–12].
- [35] Должикова В. Д., Богданова Ю. Г. Влияние адсорбционных слоев полиэлектролитов на смачивание и модифицирование поверхности полистирола // *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*. 2023. Т. 64. № 6. С. 549–558 [Dolzhikova V. D., Bogdanova Yu. G. Influence of adsorption layers of polyelectrolytes on the wetting and modification of the polystyrene surface // *Moscow Univ. Bull. Ser. Khim.* 2023. V. 78. P. 331–337. <https://doi.org/10.3103/S0027131423060044>].
- [36] Богданова Ю. Г., Антонова Л. В., Силников В. Н., Ханова М. Ю., Сенкосова Е. А., Барбараш Л. С. Impact of modification on the energy characteristics of surfaces and matrix properties of the new effective

- polymer vascular implants // *Key Eng. Mater.* 2021. V. 899. P. 342–354. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.899.342>
- [37] Берлин А. А., Басин В. Е. Основы адгезии полимеров. М.: Химия, 1974. С. 15–45.
- [38] Карзов И. М., Алентьев А. Ю., Богданова Ю. Г., Костина Ю. В., Шапагин А. В. Связь энергетических характеристик межфазных границ волокно–связующее с прочностью полимерных композитов // *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия.* 2010. Т. 51. № 6. С. 462–469 [Karzov I. M., Alent'ev A. Y., Bogdanova Y. G., Kostina J. V., Shapagin A. V. Characteristics of the fiber-binder interface on polymer composite strength // *Moscow Univ. Bull. Ser. Khim.* 2010. V. 65. N 6. P. 384–391. <https://doi.org/10.3103/S0027131410060106>].
- [39] Karzov I. M., Bogdanova Y. G., Filimonov S. V., Shornikova O. N., Malakho A. P. Graphite laminated materials strength properties and energy characteristics of polymer binders // *Eurasian Chem. Tech. J.* 2016. V. 18. N 4. P. 311–316. <https://doi.org/10.18321/ectj474>
- [40] Богданова Ю. Г., Шапагин А. В., Костина Ю. В., Щербина А. А., Должикова В. Д., Черникова Е. В., Плуталова А. В. Влияние природы растворителя на адгезионные свойства пленок бинарных сополимеров стирола и н-бутилакрилата, сформированных поливом на твердые субстраты // *Коллоид. журн.* 2020. Т. 82. № 2. С. 133–139 [Bogdanova Y. G., Shapagin A. V., Kostina Y. V., Shcherbina A. A., Dolzhikova V. D., Chernikova E. V., Plutalova A. V. The effect of solvent nature on the adhesive properties of binary styrene–n-butyl acrylate copolymer films formed by casting on solid substrates // *Colloid J.* 2020. V. 82. N 2. P. 93–99. <https://doi.org/10.1134/s1061933x20020027>].
-

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТЫХ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СОПОЛИУРЕТАНИМИДОВ И НАНОЧАСТИЦ ГРАФЕНА ДЛЯ КЛЕТОЧНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

© А. Л. Диденко, А. М. Камалов, М. А. Шишов, Н. В. Смирнова, К. А. Колбе, А. С. Нестерова, Г. В. Ваганов, В. Е. Юдин, В. В. Кудрявцев

Филиал НИЦ «Курчатовский институт» — ПИЯФ–ИВС,
199004, г. Санкт-Петербург, Большой пр. В. О., д. 31
E-mail: vanilin72@yandex.ru

Поступила в Редакцию 25 декабря 2023 г.

После доработки 10 сентября 2024 г.

Принята к публикации 10 сентября 2024 г.

В условиях управляемой термодеструкции уретановых блоков в сополи(уретан-имиде), содержащем уретановые и имидные звенья в мольном соотношении 1:10 и допированном графеном (1.0 мас% от массы полимера), синтезированы пленки поли(оксидифенилен)пиромеллитимида с развитой пористой поверхностью. Полученные композитные пленки использованы в качестве субстратов (подложек) для культивирования на их поверхности дермальных фибробластов человека. Изучены механические, электрические и сорбционные свойства полученных композитов. С помощью метилтетразолиевого теста показано, что исследуемые материалы на основе полиимидов биосовместимы. Синтезированные в работе композитные пленки могут представить интерес в качестве плоских биоэлектродов.

Ключевые слова: полиимид; графен; органо-неорганический композит; механические свойства; электропроводность; фибробласты; МТТ-тест; клеточные технологии

DOI: 10.31857/S004446182404008X; EDN: WNVQDV

Полиимиды (ПИ) представляют собой промышленно значимый класс полимеров с имидными циклами в цепи. За счет изменения строения «диангидридных» и «диаминных» радикалов макромолекулы ПИ можно получать конструкционные материалы с различными эксплуатационными свойствами. Благодаря выявленной в последние годы биосовместимости ПИ [1] и их уникальным физико-механическим свойствам они могут использоваться в медицинской технике, например, при разработке сердечно-сосудистых катетеров, устройств для доставки стентов и систем доставки лекарств [1]. Одно из важных свойств ПИ — это возможность стерилизации изделий на их основе надежными методами (автоклавирувание при 300°C, радиационное облучение).

Свойства поверхности ПИ, как и другого полимерного материала, могут оказывать существенное влияние на его биологический ответ [2]. Повышенная клеточная адгезия обычно достигается в случае гидрофильных поверхностей, а гидрофобные поверхно-

сти поддерживают высокий уровень адсорбции белка. Однако повышенное влагопоглощение пленки может негативно сказываться на механических характеристиках ПИ в долгосрочной перспективе.

Известно, что большое влияние на пролиферацию фибробластов оказывают свободная поверхностная энергия полимерных пленок [3], их электропроводность [4], микрорельеф, а также механические свойства [5].

Следует отметить, что полимерным электропроводящим биоматериалам, содержащим углеродные наночастицы, в литературе уделяется заметное внимание [6, 7]. Однако исследования в области электропроводящих полиимидных композиций для биомедицинских приложений в литературе практически отсутствуют [8]. В последние годы в работах [9–11] получена и исследована электропроводящая композитная пленка на основе частично кристаллического термопластичного полиимида Р-ОДФО [Р — диангидрид 1,3-бис(3',4-дикарбоксифенокси)-

бензола, ОДФО — 4,4'-бис-(4"-аминофенокси)бифенил] и графена, которая перспективна в качестве биоэлектрода для электрической стимуляции фибробластов кожи человека. В связи с этим становятся актуальными вопросы целесообразности использования в обозначенном направлении более доступной поли(оксидифенилен)пиромеллитимидной пленки после модификации ее структуры в целях придания пористости и электропроводящих свойств. Такая модификация имеет практическое значение в случае, если при культивировании клеток на поверхности модифицированной пленки обеспечиваются показатели биосовместимости и биоактивности не ниже, чем были достигнуты ранее [9–11].

Для оценки пролиферативной активности клеток на тех или иных субстратах используются результаты колориметрического ММТ-теста (ММТ-тест — колориметрический тест для оценки метаболической активности клеток) [12, 13]. В литературе имеются сведения о результатах МТТ-теста в случае культивации фибробластов на поверхности непористой пленки термопластичного полиимида Р-ОДФО, обработанной коронным разрядом [9–11].

В представленной работе предполагалось, что использование в качестве субстрата пористой композитной пленки поли(оксидифенилен)пиромеллитимида приведет к близким значениям МТТ-теста по сравнению с непористой пленкой Р-ОДФО, обработанной барьерным разрядом.

Цель работы — синтез пористой пленочной композиции поли(оксидифенилен)пиромеллитимида с графеном [путем управляемой термодеструкции предварительно полученного сополи(уретан-имида) (СПУИ)], изучение механических и электропроводящих свойств композита и оценка цитотоксичности пленки относительно дермальных фибробластов человека.

Экспериментальная часть

Исходные материалы. Выбранные в качестве объекта исследований образцы пористой пленки поли(оксидифенилен)пиромеллитимида были получены в результате термолиза в условиях первоначальных работ [14–16]. Исходные для проведения термолиза образцы СПУИ были наработаны по методикам, изложенным там же. При этом в качестве мономеров использовались пиромеллитовый диангидрид с температурой плавления (T_m) ~ 283–286°C (Sigma-Aldrich Co. LLC, кат. № 412287); поликапролактон с молекулярной массой $M_n = 2000$, $T_m \sim 50^\circ\text{C}$ (Sigma-Aldrich Co. LLC, кат. № 189421); 2,4-толуилендиизоцианат (ТДИ) с

$T_m \sim 20\text{--}22^\circ\text{C}$ (Sigma-Aldrich Co. LLC, кат. № Т39853); 4,4'-диаминодифениловый эфир с $T_m \sim 188\text{--}192^\circ\text{C}$ (Sigma-Aldrich Co. LLC, кат. № 516805). В качестве растворителя использовали N,N-диметилацетамид (Vecton Co. LLC, ос.ч. СОМР-3212, СТП ТУ КОМП 3-212–2010). В качестве наполнителя для приготовления композиции с поли(оксидифенилен)пиромеллитимидом использовался графен. Средний размер графеновых чешуек (мкм) 30–50, толщина графена (нм) 0.34–4.0, содержание углерода (мас%) $C > 99\%$, содержание функциональных групп (мас%) $0 < 1\%$ (ООО НПО «Графеновые материалы»). Для ММТ-теста использовались: DMEM — Dulbecco's Modified Eagle Medium (ООО НПП «ПанЭко», кат. № С425п), L-глутамин (Thermo Fisher Scientific, фирма Gibco, кат. № 25030024), антибиотик Penicillin Streptomycin (Thermo Fisher Scientific, фирма Gibco, кат. № 15140122), фунгезон Amphotericin B (Thermo Fisher Scientific, фирма Gibco, кат. № 15290026), фетальная коровья сыворотка (Thermo Fisher Scientific, фирма Gibco, кат. № 10270106). В ходе процесса культивирования клеток применяли: 3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенил-тетразолиум бромид (МТТ) (Thermo Fisher Scientific, кат. № М6494), DPBS [сухой буфер фосфатно-солевой Дюльбекко (DPBS), без Са и Mg, ООО НПП «ПанЭко», кат. № Р060п], ДМСО — диметилсульфоксид 99.80% х.ч. (ООО «НеваРеактив», СОМР-2451, СТП ТУ КОМП 2-451–2011). Физиологический раствор: натрия хлорид буфус 0.9%, код АТХ V07AB, рег. № ЛП-№ (002008)-(РГ-РУ) [АО производственная фармацевтическая компания Обновление (RENEWALtm)].

Приготовление полиамидокислотного преполимера сополи(уретан-имида) с повышенным содержанием имидных звеньев. В трехгорлую колбу, снабженную верхнеприводной мешалкой и трубкой для подачи и вывода аргона, загружали 5.0 г (2.5 ммоль) поликапролактандиола и 0.87 г (5.0 ммоль) толуилен-2,4-диизоцианата (ТДИ). Смесь на масляной бане нагревали до 80°C и выдерживали в течение 1 ч. Затем добавляли 1.1 г (5.0 ммоль) пиромеллитового диангидрида в виде тонкоизмельченного порошка. Смесь нагревали до 180°C и перемешивали в течение 2 ч до гомогенизации полученного расплава и прекращения выделения пузырьков образующегося в ходе реакции углекислого газа. Реакционную массу охлаждали до 160°C и в нее приливали 23 мл N,N-диметилацетамида для растворения образовавшегося продукта. Концентрация раствора по образованному макрономеру составляла 23 мас%. Макромномер из реакционного раствора не выделяли. Далее в колбу, содержащую приготовленный, как

описано выше, раствор макромономера, загружали 11.0 г (55.0 ммоль) 4,4'-диаминодифенилового эфира и 12.0 г (55.0 ммоль) пиромеллитового диангидрида и сразу же добавляли 50 мл N,N-диметилацетамида. После растворения мономеров реакцию смесь интенсивно перемешивали в течение 4 ч в токе аргона при комнатной температуре для завершения реакции полиацилирования диамина. Получали преполимер [сополи(уретан-амидокислоту)] в растворе N,N-диметилацетамида. Раствор с концентрацией 30 мас% по преполимеру пропускали через фильтр Шотта, обезгаживали в вакууме и затем готовили композицию с графеном.

Спектр ЯМР ^1H (ЯМР ^1H — протонный ядерный магнитный резонанс в отношении ядер водорода-1) преполимера (ДМСО- d_6) (ДМСО- d_6 — дейтерированный диметилсульфоксид) δ , м. д.: 9.91, 9.62, 9.12, 8.87, 8.38, 7.98–6.55, 3.99, 3.66, 2.29, 2.15, 2.11, 2.08, 1.54, 1.31.

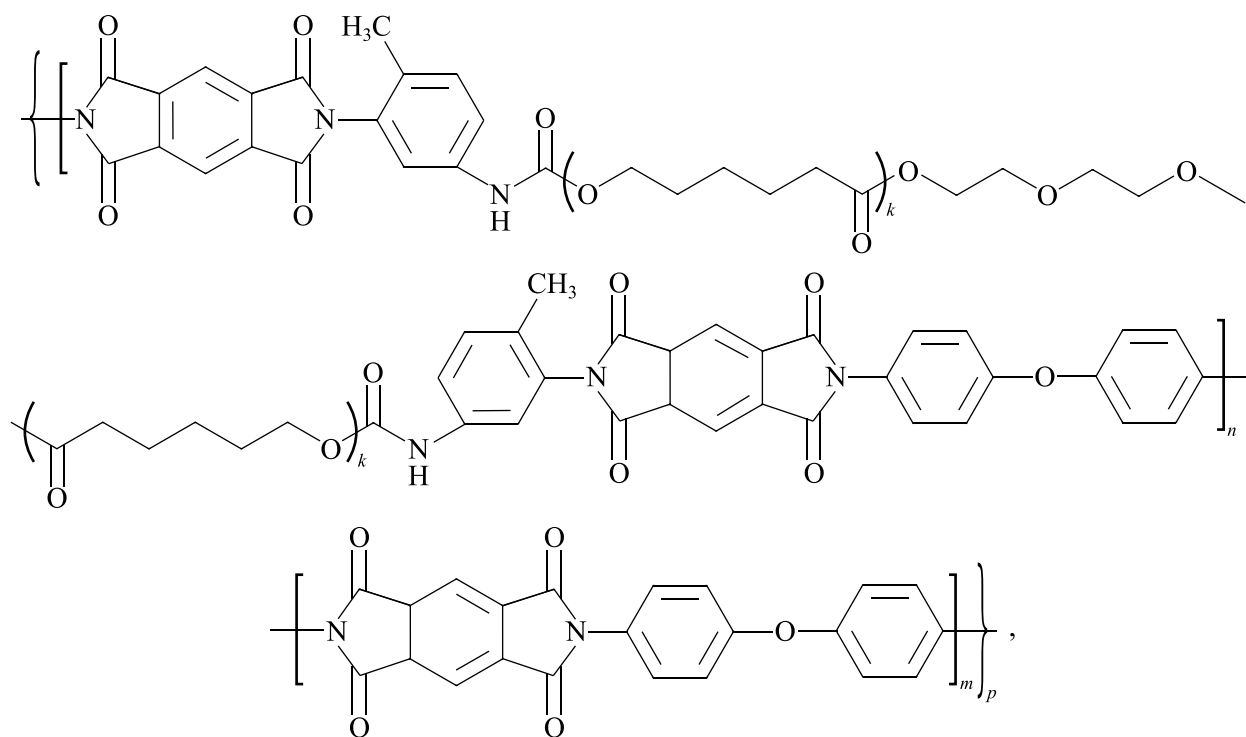
Характеристическая вязкость преполимера $[\eta] = 1.1 \cdot 100 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$.

Приготовление пленочной композиции полиамидокислотного преполимера сополи(уретан-имида) с графеном. В заранее приготовленные растворы с

концентрацией 30 мас% преполимера [сополи(уретан-амидокислоты)] в N,N-диметилацетамиде вводили диспергированную в N,N-диметилацетамиде суспензию графена с таким расчетом, чтобы в итоговой композитной смеси содержание графена составило 1 мас%. После чего смесь перемешивали в течение 24 ч, затем подвергали диспергированию путем сонирования (обработкой ультразвуком — 24 кГц, ультразвуковая установка ИЛ100-6, ООО «Ультразвуковая техника-Инлаб») по 3 мин 5 раз с интервалами без обработки ультразвуком для охлаждения нагревающейся в процессе ультразвукового воздействия композиции до комнатной температуры.

Приготовление пленочной композиции сополи(уретан-имида) с графеном путем имидизации преполимера. На гидрофобизированных стеклянных подложках методом полива были сформованы пленочные композиции СПУИ с графеном, которые в ходе ступенчатого прогрева высушивались (отверждались) и подвергались термической имидизации. Режим прогрева: 80°C — 12 ч, 100°C — 1 ч, 120°C — 1 ч, 140°C — 1 ч, 170°C — 2 ч.

Формула полученного СПУИ:



где $n = 1$, $m = 10$.

Приготовление образцов пористой полиимидной пленки в условиях термолиты пленочной композиции сополи(уретан-имида) с графеном. Пленочные композиции СПУИ с графеном были подвергнуты тер-

молиту: пленки, прогретые при 170°C, были дополнительно прогреты на воздухе при 300 и 350°C от 5 до 60 мин. Дополнительно была получена термически имидизованная полиимидная пленка ПМ-ДАДФЭ (лабораторный образец) [9–11] путем конденсации

в растворе N,N-диметилацетамида, 4,4'-диаминодифенилового эфира и пиромеллитового ангидрида в эквимольных соотношениях. Режим термического прогрева: 80°C — 12 ч, 100°C — 1 ч, 200°C — 1 ч, 300°C — 1 ч, 360°C — 0.5 ч.

Методы исследования. Спектры ^1H ЯМР снимали в дейтерированном ДМСО (ДМСО- d_6) на ЯМР-спектрометре высокого разрешения AVANCE II-500 WB (Bruker) на рабочей частоте прибора 500 МГц при комнатной температуре. Диапазон измерений 1–10 м. д.

Механические характеристики пленок определяли при комнатной температуре в режиме одноосного растяжения на образцах в виде полос шириной 2 мм с длиной рабочей части 25 мм. Испытания проводили на универсальной разрывной машине Instron 5940 (Instron). Растяжение образцов пленок проводилось со скоростью 10 мм·мин $^{-1}$.

Измерения электрохимических характеристик проводили с использованием потенциостата-гальваностата Elns P40 на пленочных образцах, помещенных в тефлоновую ячейку и зажатых между двумя платиновыми плоскопараллельными электродами, расположенными на расстоянии 0.9 см друг от друга. Исследовали характеристики сухих пленок и пленок, помещенных в физиологический раствор (0.9% NaCl) при нормальных условиях (физиологический раствор состоял из натрия хлорида буфус 0.9 мас%).

Угол смачивания пленок СПУИ определяли методом сидячей капли с использованием прибора DSA30 (Kruss). Измерения проводили при комнатной температуре с использованием 17 мкл дистиллированной воды. Значения угла смачивания рассчитывали через 5 с после нанесения капли с использованием программного обеспечения DSA4. Значения были определены в 5 областях, случайным образом распределенных по поверхности.

МТТ-тест: в исследованиях *in vitro* использовали культуры фибробластов кожи человека, полученные из Коллекции клеточных культур Института цитологии РАН. Клетки культивировали в питательной среде из DMEM (DMEM — Dulbecco's Modified Eagle Medium) (Paneco) с добавлением по отношению к культуральной среде: 1% L-глутамина, 1% антибиотиков (100 ед·мл $^{-1}$ пенициллина, 100 мкг·мл $^{-1}$ стрептомицина), 1% фунгизона (25 мкг·мл $^{-1}$ амфотерицина В) и 12%-ной фетальной коровьей сыворотки. Клетки культивировали в инкубаторе при 37°C в атмосфере 5% CO $_2$ при повышенной влажности (85%).

Образцы пленок стерилизовали в автоклаве в течение 40 мин при температуре 120°C и давлении 1.5 атм. Пленки нарезали на круглые фрагменты и по-

мещали в лунки 24-луночного культурального планшета; добавляли суспензию клеток ($25 \cdot 10^3$) в полной культуральной среде. Процесс заполнения планшета проводили в асептических условиях в ламинарном боксе. Для сравнения использовались клетки, выращенные на культуральном пластике (полистироле).

АСМ — атомно-силовая микроскопия, измерения проводили с использованием атомно-силового микроскопа Nanosurf FlexAFM (Nanosurf AG) в динамическом режиме с использованием кантилевера Tap150. Оверскан 20%. Для каждого образца проводилась съемка с полем 20×20 мкм и 1×1 мкм.

Оценку биосовместимости полученных пленок с живыми клетками проводили путем исследования пролиферативной активности дермальных фибробластов человека с помощью МТТ-теста. В основе этого теста лежит способность митохондриальных дегидрогеназ жизнеспособных и пролиферирующих клеток восстанавливать желтый тетразолиевый краситель 3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенилтетразолиум бромид (МТТ) до нерастворимых в воде пурпурно-синих внутриклеточных кристаллов формазана. На 1-е и 4-е сутки культивирования в лунки 24-луночного культурального планшета (объем питательной среды 1 мл) добавляли 100 мкл рабочего раствора МТТ в концентрации 5 мг·мл $^{-1}$ в DPBS и инкубировали образцы 2 ч. Затем аккуратно удаляли среду, стараясь не задеть образовавшиеся кристаллы формазана. В каждую лунку добавляли по 1 мл ДМСО, получившийся раствор тщательно перемешали сеплером и инкубировали в течение 5 мин. После раствор перенесли в лунки 96-луночного культурального планшета. Каждый образец имел 9 повторов. Затем измеряли абсорбцию растворов с помощью планшетного спектрофотометра SPECTROstar Nano (BMG LABTECH). Оптическую плотность раствора формазана измеряли при длине волны 570 нм, для отсечения фонового сигнала — 690 нм. Статистическая обработка полученных данных проводилась с использованием программного обеспечения MARS Data Analysis Software, Microsoft Office Excel 16.

Обсуждение результатов

Пленки поли(оксидифенилен)пиромеллитимида с развитой пористой поверхностью были приготовлены в условиях управляемой термодеструкции уретановых блоков в СПУИ, содержащем уретановые и имидные звенья в мольном соотношении 1:10 и допированном графеном (1 мас% от массы полимера).

В табл. 1 представлены механические характеристики пленок СПУИ (после прогрева при 170 и

300°C) и композитов СПУИ с 1 мас% графена (после прогрева при 170 и 300°C).

Для полимерных систем, представляющих потенциальный интерес в качестве гибких электродов, имеют значимость деформационно-прочностные свойства образцов, содержащих графен пористых поли(оксидифенилен)пиромеллитимидных пленок (табл. 1).

Приведенные в табл. 1 данные позволяют сравнить механические свойства образцов полиимидных и СПУИ пленок и их композиций с графеном соответственно до и после термолиза уретановых блоков в СПУИ образцах. Исследовались образцы имидизованного при 170°C СПУИ (СПУИ-170°C); композиции имидизованного при 170°C СПУИ с 1 мас% графена (СПУИ-170°C + 1 мас% графена); термолизованного при 300°C пористого СПУИ (СПУИ-300°C); композиции термолизованного при 300°C пористого сополи(уретан-мида) с 1 мас% графена (СПУИ-300°C + 1 мас% графена). Как следует из данных табл. 1, все исследованные образцы характеризуются высоким уровнем механических свойств, соизмеримым с показателями непористой поли(оксидифенилен)пиромеллитимидной пленки (лабораторный образец), т. е. синтезированные образцы удовлетворяют требованиям к гибким полимерным электродам по критерию механических свойств [17–19].

Исследуемые в настоящей работе композитные пленки следует отнести к гибридным полимер-неорганическим композитам, состоящим из органической фазы (СПУИ или полиимида) и дисперсной минеральной фазы (наночастиц графена, образующих электропроводную перколяционную сетку) [20]. Для оценки возможности использования синтезированных в данной работе пленочных материалов в качестве электропроводящей матрицы, позволяющей проводить на ней электростимуляцию клеточных культур, требуется определить характеристики элект-

тропроводящих и электрохимических свойств этих материалов. Для исследования были выбраны следующие синтезированные образцы: композит СПУИ, имидизованный при температуре 170°C, с содержанием графена 1 мас% (СПУИ-170°C + 1 мас% графена); полиимид ПМ с содержанием графена 1 мас%, термолизованный при 300°C в течение 1 ч (СПУИ ПМ-300°C + 1 мас% графена); СПУИ с содержанием графена 1 мас%, термолизованный при 350°C в течение 1 ч (СПУИ-350°C + 1 мас% графена). В качестве объекта сравнения выбран известный в литературе образец пленочной композиции полиимида марки Р-ОДФО, содержащей 1 мас% графена (ПИ Р-ОДФО + 1 мас% графена), полученный нами ранее [9–11]. Отметим, что термин ПИ ПМ означает поли(оксидифенилен)пиромеллитимид.

Эксперимент по исследованию вольт-амперных характеристик образцов СПУИ проводился как на сухих пленках, так и на образцах, погруженных в физиологический раствор. Изучение материалов во влажной среде позволяло оценить электропроводность в условиях, близких к условиям электростимуляции клеток в культуральной среде [9]. На образцы подавался электрический потенциал пилообразной формы амплитудой ± 100 мВ с периодом смены потенциала 30 с. При этом регистрировался электрический ток, протекающий по образцу. Величина налагаемого потенциала и частота его циклирования выбраны с учетом физиологических параметров электростимуляции живых клеток и тканей [9].

На рис. 1, а, б приведены вольт-амперные характеристики исследованных полимерных образцов в диапазоне потенциалов ± 100 мВ, на рис. 1, б показаны вольт-амперные характеристики физиологического раствора (0.9%-ного водного раствора хлорида натрия).

Полиимиды — это диэлектрические материалы с сопротивлением выше 10^{15} Ом·м (рис. 1, а) [9], а

Таблица 1
Механические свойства пленок СПУИ и композитов на их основе

Образец	Свойства пленок		
	модуль Юнга E , МПа	модуль упругости при растяжении σ_p , МПа	относительное удлинение при растяжении ϵ_p , %
СПУИ-170°C	1796 ± 229	113 ± 8	172 ± 15
СПУИ-170°C+1% графена	1820 ± 68	99 ± 8	82 ± 11
СПУИ-300°C	1494 ± 96	103 ± 11	106 ± 12
СПУИ-300°C+1% графена	1880 ± 67	78 ± 8	43 ± 7
ПМ-ДАДФЭ лабораторный образец	2115 ± 226	122 ± 10	34 ± 4

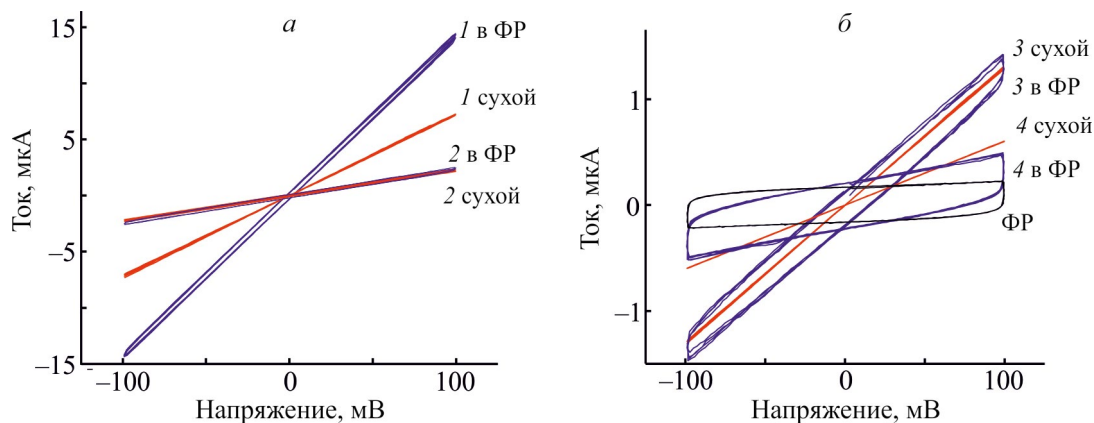


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики сухих образцов (обозначены красным цветом), образцов, смоченных физиологическим раствором (обозначены синим цветом), и физиологического раствора (обозначены черным цветом). а) 1 — полиимид Р-ОДФО [9–11] + 1 мас% графена, 2 — сополи(уретан-имид-170°C + 1 мас% графена); б) 3 — сополи(уретан-имид)-300°C + 1 мас% графена, 4 — сополи(уретан-имид)-350°C + 1 мас% графена.

СПУИ имеют сопротивление порядка 10^{12} Ом·м. Добавление графена в данные структуры приводит к снижению сопротивления, что свидетельствует о наличии в образце перколяционной сетки графена. На рис. 1 красным цветом представлены вольт-амперные характеристики для сухих образцов графеносодержащих полимеров. Линейность представленных зависимостей свидетельствует об исключительно электронном характере проводимости образцов. Электропроводность образцов коррелирует с углом наклона кривых вольт-амперных зависимостей и соответствует различной степени электрической перколяции проводящей компоненты (графена). Среди исследованных образцов самая высокая проводимость наблюдается в случае композиции на основе кристаллизующегося полиимида Р-ОДФО (рис. 1, а, кривая 1). Разумно полагать, что наличие гибких полиуретановых блоков в структуре СПУИ нарушает перколяцию слоев графена в объеме сополимера и, как следствие, обуславливает уменьшение проводимости образца (рис. 1, а, кривая 2). Весьма вероятно, что термолит пленки СПУИ, приводящий к удалению полиуретановых блоков из объема полимера и обуславливающий образование пористой полиимидной пленки-мембраны [14, 15] с «разрыхленной» внутренней структурой, обуславливает снижение перколяции и уменьшение проводимости образца. Наименьшая проводимость наблюдается в случае полиимида, полученного в результате термолита исходной сополи(уретан-имидной) композиции (рис. 1, кривые 1, 2). Следует отметить, что выбор в качестве объекта сравнения графеносодержащей композиции термопластичного полиимида Р-ОДФО [9] не совсем корректен вследствие различий в химической

структуре этого полиимида с ПМ, а также формирования композиции с применением коронного разряда, однако является вынужденным ввиду отсутствия в литературе соответствующих данных, относящихся к иным полиимидам.

При исследовании образцов пленок в физиологическом растворе (рис. 1) проявляются те же факторы изменения электропроводности, что и при исследовании пленок в сухом состоянии. Важно отметить, что в случае композиций с графеном термолитованных полиимидов электронная проводимость материалов становится сопоставимой с ионной проводимостью ячейки (рис. 1, б, кривые 3, 4). По этой причине линейные вольт-амперные зависимости преобразуются

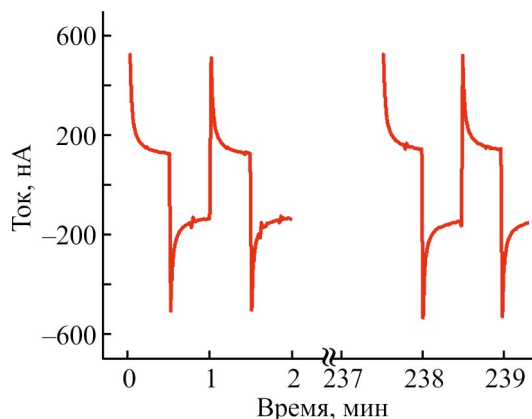


Рис. 2. Развертка токов во времени для образца композиции сополи(уретан-имида), содержащего 1 мас% графена, термолитованного при 300°C.

Показаны величины токов в первые минуты измерений и спустя 4 ч непрерывного циклирования потенциалом ± 100 мВ П-образной формы.

в циклические вольт-амперограммы, характерные для ион-проводящего физиологического раствора (рис. 1, б).

Интересной особенностью является рост электропроводности образцов композиций исследованного СПУИ и полиимида Р-ОДФО при смачивании физиологическим раствором (рис. 1, кривые 1, 2). Из графика видно, что проводимость увеличивается почти в 2 раза в случае композиции полиимида Р-ОДФО (рис. 1, кривая 1). Предположительно, набухание пленки приводит к улучшению условий перколяции, вызывая более плотное прижатие слоев графена. Нельзя исключить также и возможность встраивания в структуру пленки ионов из физиологического раствора с образованием дополнительных электропроводящих мостиков между соседними слоями графена.

На рис. 2 показана временная развертка циклов перезарядки пленки (матрицы) на примере образца композиции СПУИ, термолизованной при 300°C и содержащей 1 мас% графена, в диапазоне потенциалов ± 100 мВ. Видно, что в ходе непрерывного циклирования на протяжении 4 ч токи, протекающие через образец, остаются неизменными, что говорит о стабильности полимерной матрицы в данных условиях. Таким образом, матрица пригодна для проведения продолжительной электростимуляции клеточных культур.

Таблица 2

Угол смачивания поверхности исследованных пленок полярной жидкостью

Образец	Угол смачивания, град
СПУИ-170°C	57 ± 5
СПУИ-170°C + 1% графена	60 ± 5
ПИ-300°C	62 ± 6
ПИ-300°C + 1% графена	63 ± 6
ПИ ПМ-ДАДФЭ лабораторный образец	65 ± 4

Величины угла смачивания исследуемых пленок представлены в табл. 2.

Как видно из данных табл. 2, угол смачивания полученных материалов находится в диапазоне 57° – 63° . Известно, что оптимальный угол смачивания воды с поверхностью пленки для адгезии клеток составляет примерно 70° [21], но для лучшего прикрепления клеток поверхность должна иметь развитый микро-рельеф [10].

АСМ-изображения фрагментов верхней (свободной) поверхности сополимера и его композитов (матрица сканирования 1×1 мкм), полученных на разных стадиях прогрева образца от 170 до 300°C, представлены на рис. 3. Видно, что шероховатость у

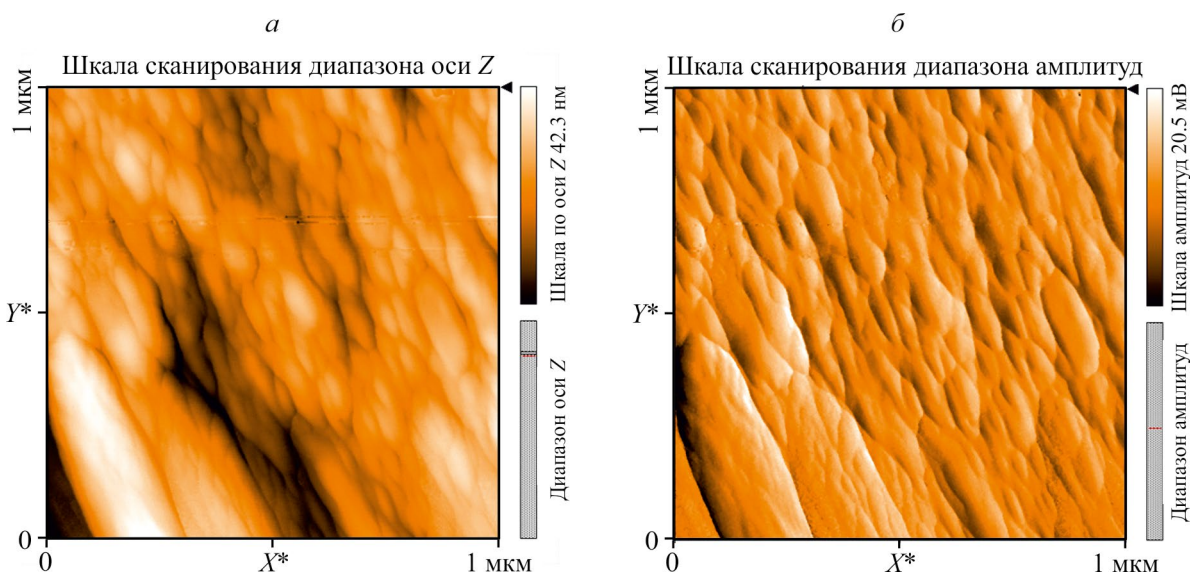


Рис. 3. Микрофотографии атомно-силовой микроскопии свободной поверхности пленок сополимера и его композитов на разных стадиях прогрева.

В режиме топографии (а) сополи(уретан-имид)-170°C, (б) сополи(уретан-имид)-170°C + 1 мас% графена, (в) сополи(уретан-имид)-300°C, (г) сополи(уретан-имид)-300°C + 1 мас% графена; в режиме амплитуды (б) сополи(уретан-имид)-170°C, (д) сополи(уретан-имид)-170°C + 1 мас% графена, (е) сополи(уретан-имид)-300°C, (ж) сополи(уретан-имид)-300°C + 1 мас% графена; площадь сканирования 1×1 мкм.

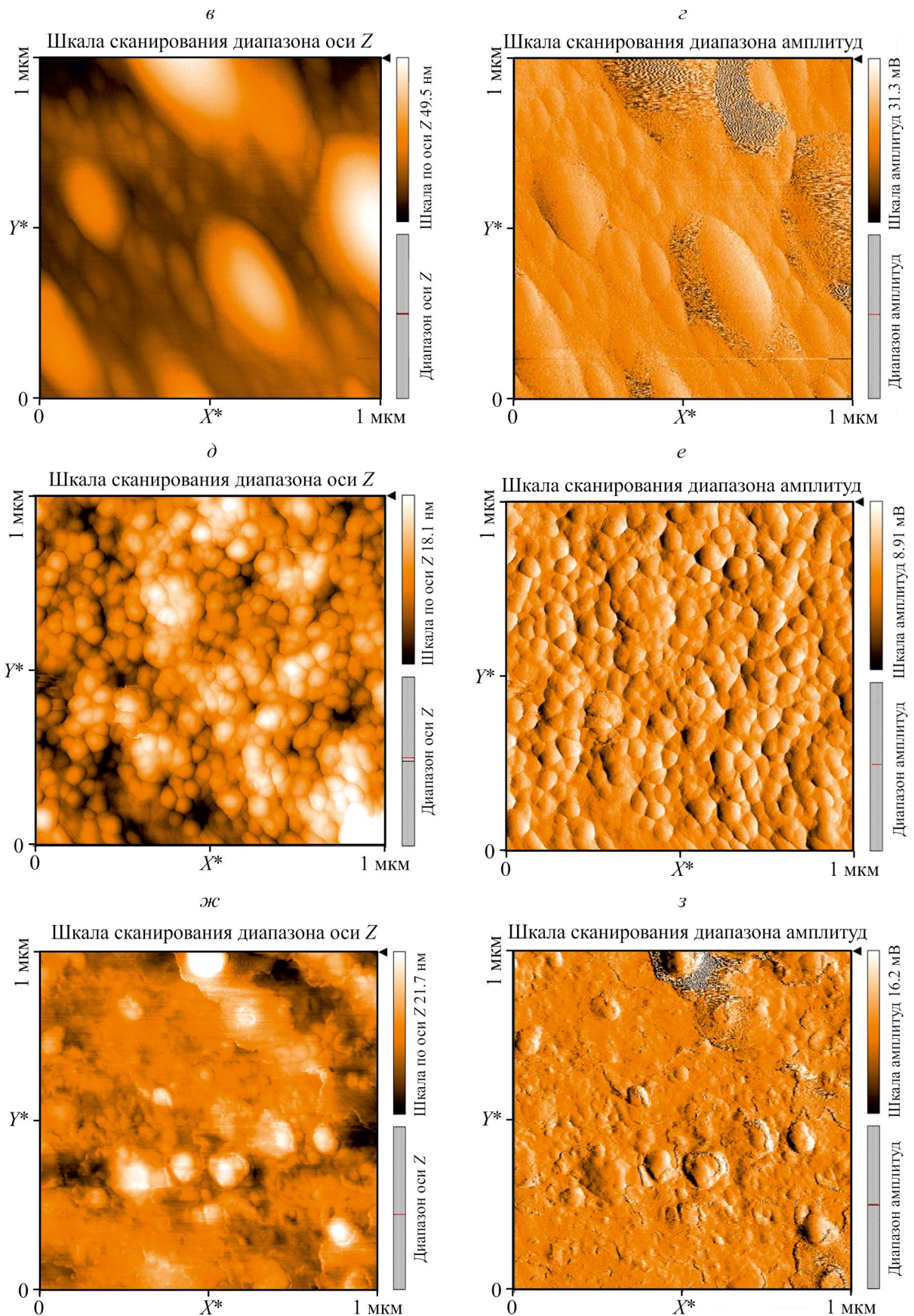


Рис. 3. Продолжение.

наполненных образцов выражена слабее. На АСМ-изображениях тонкой структуры поверхности пленки, нагретой при 170 и 300°C (матрица сканирования 1 × 1 мкм), отчетливо видна мелкозернистая морфология. Между зернами видны небольшие зазоры, и они локализованы в приповерхностном слое пленки. Видны каверны. Поверхность достаточно гладкая. Как видно, изменение высоты геометрии поверхности у наполненных образцов выражено сильнее. Поверхность ненаполненного образца, нагретого до 300°C, сильно текстурирована и имеет более развитый рельеф, чем у всех остальных образцов. Изменение высоты рельефа варьируется в пределах 1–2 мкм. Пленки, нагретые до 300°C, имеют доменную морфологию с удлиненными эллиптическими образованиями, плотно прилегающими друг к другу на поверхности. Такое морфологическое устройство свидетельствует о пористой структуре полученных пленок и их композитов, причем, по данным морфологического анализа, пористость ненаполненных образцов выражена сильнее, о чем свидетельствует также наша предыдущая работа [15]. Видно, что морфология поверхности пленок и их композитов исследованных сополимерных образцов становится более выраженной в результате термического разрушения блоков поликапролактона и приобретает доменную структуру. Анализируя структуры на АСМ микрофотографиях и сравнивая со значениями полученных величин угла смачивания, можно сделать вывод о том, что у наполненных образцов гидрофобность немного выше, чем у ненаполненных, однако это не является критичным фактором, который бы не позволил использовать эти полимеры в качестве подложек, способных проводить электрический ток. В дальнейшем полученные сополимеры и их композиты были исследованы на предмет биосовместимости с клеточными культурами.

Стандартным методом оценки жизнеспособности животных клеток на поверхности полимерных субстратов (подложек) является МТТ-тест, который заключается в определении митохондриальной активности клеток [9]. В результате восстановления образуется нерастворимый в водной среде формазан, количество которого коррелирует с количеством жизнеспособных клеток. Формазан переводят в раствор с помощью диметилсульфоксида и его концентрацию определяют оптическим методом с помощью спектрофотометра, поскольку раствор формазана поглощает свет на длине волны около 570 нм.

В представленной работе дермальные фибробласты человека выращивались на субстратах (поверхностях): СПУИ, имидизованного при 170°C

(СПУИ-170°C); композиции СПУИ, имидизованной при 170°C и содержащей 1 мас% графена (СПУИ-170°C + 1 мас% графена); полиимида, термолизованного при 300°C (СПУИ-300°C); композиции полиимида, термолизованной при 300°C и содержащей 1 мас% графена (СПУИ-300°C + 1 мас% графена). МТТ-тесты проводили после первых и четырех завершающих суток культивирования клеток на поверхности исследованных субстратов. Результаты МТТ-тестов представлены на рис. 4.

Полученные данные свидетельствуют о том, что введение в композиты графена приводит к небольшому снижению значений показателей МТТ-тестов, в случае полиимидных образцов соответствующие показатели выше, чем у сополи(уретан-имидных) (табл. 2). Это обстоятельство не может быть связано с цитотоксическим действием графена и, вероятно, объясняется изменением структуры поверхности композитных пленок и влиянием этих изменений на клеточную адгезию. Представленные данные (рис. 4) свидетельствуют о том, что всем исследованным композитным пленкам соответствуют высокие значения оптической плотности растворов формазана при 570 нм, т. е. по результатам МТТ-тестов материалы являются биосовместимыми и в сочетании с данными по их электропроводности могут быть использованы для электрической стимуляции клеток

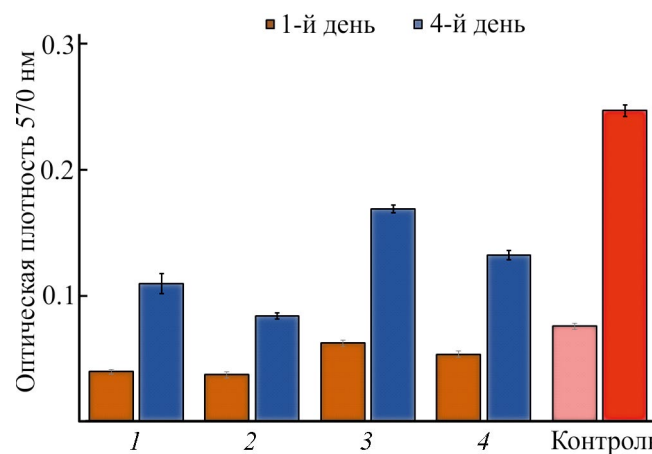


Рис. 4. Диаграмма метилтетразолиевых тестов по результатам культивирования дермальных фибробластов человека в течение 1 (левый столбец каждого образца) и 4 сут (правый столбец каждого образца) на поверхностях субстратов.

1 — сополи(уретан-имид)-170°C, 2 — сополи(уретан-имид)-170°C + 1 мас% графена, 3 — сополи(уретан-имид)-300°C, 4 — сополи(уретан-имид)-300°C + 1 мас% графена и контрольный образец (культуральный пластик полистирол).

при решении задач клеточных и регенеративных технологий. Таким образом, полученные наполненные сополимеры могут быть в дальнейшем использованы в качестве материалов для целенаправленного электрического воздействия на клеточный субстрат для стимуляции его роста.

Выводы

В ходе селективной деструкции уретановых звеньев термолизом в наполненном графеном сополимере получены полиимидные пленки с пористой поверхностной структурой. Отношения уретановых блоков к имидным составляло в мольном соотношении 1 к 10. Масса введенного графена составляла 1% от общей массы сополимера. Показано, что синтезированные образцы по критерию механических свойств удовлетворяют требованиям к гибким полимерным электродам. Параметры вольт-амперных характеристик синтезированных гибридных образцов отвечают критерию требований, предъявляемых к полимерным материалам для биоэлектродов. Из результатов проведенных метилтетразолиевых тестов с использованием дермальных фибробластов следует, что разработанные гибридные пленки являются биосовместимыми и в сочетании с данными по электропроводности пленок могут быть использованы для электрической стимуляции клеток при решении задач клеточных и регенеративных технологий. При этом показано, что топографические особенности пленок, а также механические и электрические свойства внеклеточных материалов могут оказывать влияние на адгезию и пролиферацию фибробластов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Финансирование работы

Работа выполнена по теме НИР госзадания «Полимерные и композиционные материалы для перспективных технологий». Регистрационный номер проекта 124013000726-6.

Информация о вкладе авторов

А. Л. Диденко участвовал в постановке задачи исследования и интерпретации его результатов, отвечал за общее планирование исследования и координацию работы всех участников, в соответствии

с заданной архитектурой полимеров предложил и опробовал модифицированные методики синтеза полимеров и формования из них пленочных образцов, принимал лидирующее участие в написании статьи; М. А. Шишов провел инструментальное исследование характеристик электропроводящих и электрохимических свойств сополи(уретан-имидных) и полиимидных материалов по специально разработанной им методике, интерпретировал полученные результаты, написал соответствующую часть статьи; А. С. Нестерова провела синтез полимеров, подготовила образцы пленок полимеров для исследования электрофизическими и биологическими методами, участвовала в обсуждении полученных результатов, принимала участие в написании соответствующей части статьи; А. М. Камалов выполнил обзор литературы по теме статьи, интерпретировал полученные результаты, принимал участие в написании соответствующей физической части статьи; Г. В. Ваганов провел механические испытания полимерных пленок, интерпретировал полученные результаты, принимал участие в написании соответствующей части статьи; Н. В. Смирнова провела анализ результатов МТТ-тестов исследованных пленок, интерпретировала полученные результаты, принимала участие в написании соответствующей части статьи; К. А. Колбе выполнил МТТ-тесты синтезированных полимеров, интерпретировал полученные результаты, принимал участие в написании соответствующей части статьи; В. Е. Юдин суммировал результаты участников исследования, обеспечив целостный характер исследования, участвовал в постановке задачи исследования, написании статьи; В. В. Кудрявцев обосновал концепцию исследования, участвовал в постановке цели и задачи исследования, интерпретации результатов на всех этапах исследования, принимал участие в написании статьи, провел редактирование статьи. Все соавторы принимали активное участие в обсуждении полученных результатов и формулировке выводов по работе.

Информация об авторах

Диденко Андрей Леонидович, к.х.н., с.н.с., филиал НИЦ «Курчатовский институт» — ПИЯФ–ИВС
ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4285-7734>

Шишов Михаил Александрович, к.т.н., с.н.с., филиал НИЦ «Курчатовский институт» — ПИЯФ–ИВС
ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-5100-2565>

Камалов Алмаз Маратович, к.т.н., с.н.с., филиал НИЦ «Курчатовский институт» — ПИЯФ–ИВС
ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2044-957X>

Смирнова Наталья Владимировна, к.б.н., с.н.с., филиал НИЦ «Курчатовский институт» — ПИЯФ–ИВС

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-5524-2785>

Колбе Константин Андреевич, м.н.с., филиал НИЦ «Курчатовский институт» — ПИЯФ–ИВС

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2304-1759>

Нестерова Анна Сергеевна, м.н.с., филиал НИЦ «Курчатовский институт» — ПИЯФ–ИВС

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-5100-5357>

Ваганов Глеб Вячеславович, к.т.н., с.н.с., филиал НИЦ «Курчатовский институт» — ПИЯФ–ИВС

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-5834-7456>

Юдин Владимир Евгеньевич, д.ф.-м.н., г.н.с., филиал НИЦ «Курчатовский институт» — ПИЯФ–ИВС

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5517-4767>

Кудрявцев Владислав Владимирович, д.х.н., проф., г.н.с., филиал НИЦ «Курчатовский институт» — ПИЯФ–ИВС

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7392-4659>

Список литературы

- [1] Constantin C. P., Aflori M., Damian R. F., Rusu R. D. Biocompatibility of polyimides: A mini-review // *Materials*. 2019. 12. P. 3166. <https://doi.org/10.3390/ma12193166>
- [2] Bernard M., Jubeli E., Pungente M. D., Yagoubi N. Biocompatibility of polymer-based biomaterials and medical devices — Regulations, *in vitro* screening and risk-management // *Biomater. Sci*. 2018. 6. P. 2025–2053. <https://doi.org/10.1039/c8bm00518d>
- [3] Alexander M. R., Williams P. Water contact angle is not a good predictor of biological responses to materials // *Biointerphases*. 2017. V. 12. N 2. P. 02C201 (1–6). <https://doi.org/10.1116/1.4989843>
- [4] Kamalov A., Dresvyanina E., Borisova M., Smirnova N., Kolbe K., Yudin V. The effect of electrical conductivity of films based on chitosan and chitin on the bioactivity of human dermal fibroblasts // *Mater. Today Proc*. 2020. V. 30. Part 3. P. 798–801. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.346>
- [5] Smirnova N. V., Kolbe K. A., Dresvyanina E. N., Dobrovolskaya I. P., Yudin V. E. Optimization of mechanical properties and bioactivity of composite matrices based on chitosan and chitin nanofibril for tissue engineering // *Cell Tissue Biology*. 2019. V. 13. P. 382–387. <https://doi.org/10.1134/S1990519X19050067>
- [6] Yu R., Zhang H., Guo B. Conductive biomaterials as bioactive wound dressing for wound healing and skin tissue engineering // *Nano-Micro Lett*. 2022. V. 14. N 1. P. 2–46. <https://doi.org/10.1007/s40820-021-00751-y>
- [7] Колбе К. А., Шишов М. А., Сапурина И. Ю., Смирнова Н. В., Кодолова-Чухонцева В. В., Дресвянина Е. Н., Камалов А. М., Юдин В. Е. Электростимуляция дермальных фибробластов человека на электропроводящей матрице // *ЖТФ*. 2022. Т. 91. № 12. С. 2059–2066. <https://doi.org/10.21883/JTF.2021.12.51772.160-21> [Kolbe K. A., Shishov M. A., Sapurina I. Yu., Smirnova N. V., Kodolova-Chukhontseva V. V., Dresvyanina E. N., Kamalov A. M., Yudin V. E. Electrical stimulation of human dermal fibroblasts on conducting matrix // *Techn. Phys*. 2022. V. 67. N 15. P. 2466–2472. <https://doi.org/10.21883/TP.2022.15.55275.160-21>].
- [8] Kaur G., Adhikari R., Cass P., Bown M., Gunatillake P. Electrically conductive polymers and composites for biomedical applications // *Royal Soc. Chem. Advances*. 2015. V. 5. N 43. P. 37553–37567. <https://doi.org/10.1039/C5RA01851J>
- [9] Kamalov A., Shishov M., Smirnova N., Kodolova-Chukhontseva V., Dobrovolskaya I., Kolbe K., Didenko A., Ivan'kova E., Yudin V., Morganti P. Influence of electric field on proliferation activity of human dermal fibroblasts // *J. Functional Biomater*. 2022. V. 13. N 3. P. 89–104. <https://doi.org/10.3390/jfb13030089>
- [10] Kamalov A., Smirnova N., Kolbe K., Borisova M., Bystrov S., Didenko A., Vlasova E., Yudin V. Activation of R-BAPB polyimide with cold plasma dielectric barrier discharge for improvement of cell-material interaction // *J. Appl. Polym. Sci*. 2022. V. 139. N 42. P. 1–9 (e53024). <https://doi.org/10.1002/app.53024>
- [11] Kamalov A. M., Celujko K. S., Kolbe K. A., Smirnova N. V., Borisova M. E., Bondarenko P. N., Vaganov G. V., Didenko A. L., Yudin V. E. Surface modification of polyimide film in the barrier discharge for cellular technologies // *J. Phys.: Conf. Ser*. 2021. V. 2103. N 012051. P. 1–5. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2103/1/012051>
- [12] Прилепский А. Ю., Дроздов А. С., Богатырев В. А., Староверов С. А. Методы работы с клеточными культурами и определение токсичности наноматериалов. СПб: Ун-т ИТМО, 2019. С. 1–43.
- [13] Ghasemi M., Turnbull T., Sebastian S., Kempson I. The MTT assay: Utility, limitations, pitfalls, and interpretation in bulk and single-cell analysis // *Int. J. Mol. Sci*. 2021. V. 22. N 23. P. 12827–12856. <https://doi.org/10.3390/ijms222312827>
- [14] Didenko A. L., Ivanov A. G., Smirnova V. E., Vaganov G. V., Anokhina T. S., Borisov I. L., Volkov V. V., Volkov A. V., Kudryavtsev V. V. Selective destruction of soluble polyurethaneimide as novel approach for fabrication of insoluble polyimide films // *Polymers*. 2022. V. 14. N 19. P. 4130–4145. <https://doi.org/10.3390/polym14194130>

- [15] Sukhanova T. E., Didenko A. L., Borisov I. L., Anokhina T. S., Ivanov A. G., Nesterova A. S., Kobukhno I. A., Yushkin A. A., Kudryavtsev V. V., Volkov A. V. Morphological analysis of poly(4,4'-oxydiphenylene-pyromellitimide)-based organic solvent nanofiltration membranes formed by the solution method // *Membranes*. 2022. V. 12. N 12. P. 1235–1246. <https://doi.org/10.3390/membranes12121235>
- [16] Диденко А. Л., Нестерова А. С., Камалов А. М., Попова Е. Н., Ваганов Г. В., Кобыхно И. А., Мамаев Н. Н., Анохина Т. С., Борисов И. Л., Кудрявцев В. В. Селективная деструкция в растворах щелочи имидных и уретановых блоков в термолизованных образцах пленок сополи(уретан-имидов) // *Пласт. массы*. 2023. № 11–12. С. 6–9. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2023-11-12-6-9>
- [17] Chitrakar C., Hedrick E., Adegoke L., Ecker M. Flexible and stretchable bioelectronics // *Materials*. 2022. V. 15. N 5. P. 1664. <https://doi.org/10.3390/ma15051664>
<https://www.mdpi.com/1996-1944/15/5/1664>
- [18] Durable miniaturized bioelectronics // *Nature Biomed. Eng.* 2017. 1. Article number: 0053. <https://doi.org/10.1038/s41551-017-0053>
- [19] Saliterman S. S. Fundamentals of bioMEMS and medical microdevices // Book. 2006. ISBN: 9780819459770. Volume: PM153. P. 608.
- [20] Герасин В. А., Антипов Е. М., Карбушев В. В., Куличихин В. Г., Карпачева Г. П., Тальрозе Р. В., Кудрявцев Я. В. Новые подходы к созданию гибридных полимерных нанокомпозитов: от конструкционных материалов к высокотехнологичным применениям // *Успехи химии*. 2013. Т. 82 (4). С. 303–332. <https://doi.org/10.1070/RC2013v082n04ABEH004322> [Gerasin V. A., Antipov E. M., Karbushev V. V., Kulichikhin V. G., Karpacheva G. P., Talroze R. V., Kudryavtsev Ya. V. New approaches to the development of hybrid nanocomposites: From structural materials to high-tech applications // *Russ. Chem. Rev.* 2013. V. 82 (4). P. 303–332. <https://doi.org/10.1070/RC2013v082n04ABEH004322>].
- [21] Tamada Yasushi, Yoshito Ikada. Cell adhesion to plasma-treated polymer surfaces. // *Polymer*. 1993. V. 34. N 10. P. 2208–2212. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90752-v](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90752-v)

НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ТОНКОПЛЕЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИСАХАРИДОВ И НАНОЧАСТИЦ ИОДИДА СЕРЕБРА ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В СЕНСОРНЫХ УСТРОЙСТВАХ

© М. В. Базунова, Р. Б. Салихов*, Т. Б. Терегулов, И. Н. Муллагалиев,
Т. Р. Салихов, И. Н. Сафаргалин, А. Д. Остальцова

Уфимский университет науки и технологий,
450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32
* E-mail: salikhovrb@yandex.ru

Поступила в Редакцию 20 мая 2024 г.
После доработки 27 сентября 2024 г.
Принята к публикации 27 сентября 2024 г.

В работе получены гибридные нанокompозитные пленочные материалы на основе хитозана и натриевых солей карбоксиметилцеллюлозы и N-сукцинилхитозана и коллоидных частиц AgI и оценена возможность применения полученных материалов в сенсорных устройствах для контроля содержания аммиака. При сравнении топографических образов микрорельефа поверхности пленок, полученных из индивидуальных полисахаридов или нанокompозитов на основе полисахаридов и частиц AgI, показано, что изменение концентрации полимера в исходном формовочном растворе и наличие наночастиц AgI существенно сказывается на структуре пленки. При повышении концентрации полисахарида в растворе возрастает степень ассоциации, и в пленке формируются более крупные зернистые надмолекулярные образования длиной в несколько микрометров. Присутствие наночастиц AgI оказывает влияние на морфологию элементов структуры и топографию поверхности пленок, причем более значительное влияние наблюдается в случае менее концентрированных исходных растворов полисахаридов. На частицах AgI происходит адсорбция макромолекул полимера, следовательно, наночастицы служат дополнительными узлами сетки зацеплений макромолекул, что приводит к изменению морфологии системы. Максимально выраженным рельефом поверхности характеризуются пленочные образцы, полученные из полимер-коллоидных дисперсий на основе карбоксиметилцеллюлозы и хитозана. Установлено, что электропроводность пленочных образцов на основе полисахаридов, наполненных наночастицами AgI, меняется при изменении концентрации аммиака вследствие образования аммиачных комплексов. Полученные композитные пленки не уступают по прочности при растяжении пленкам индивидуальных полисахаридов. Введение пластифицирующей добавки (глицерина) позволяет увеличить относительное удлинение при растяжении.

Ключевые слова: сенсорные устройства; мониторинг аммиака; гибридные нанокompозиты; полисахариды; коллоидные частицы; иодид серебра

DOI: 10.31857/S0044461824040091; EDN: XYOZVO

Полимерные наноэлектронные устройства в виде электронных химических сенсоров могут использоваться при контроле загрязнения окружающей среды и постоянном мониторинге состояния здоровья человека (в датчиках давления, пульса, температуры и состава выдыхаемого воздуха). Преимуществом электронных органических сенсоров, особенно перед неорганическими сенсорами, является их пластичность и энергоэффективность. Примером подобного senso-

ра может служить полимерный композит, используемый в качестве детектора наличия аммиака [1, 2].

Полимеры природного происхождения — полисахариды, в частности хитозан, целлюлоза и их производные, целесообразно применять в качестве основы ряда функциональных нанокompозитов, в том числе тонкопленочных структур для сенсорных устройств [3, 4], из-за их пленкообразующих свойств [5, 6], доступности и простоты получения ма-

териалов на их основе. При создании тонкопленочных полимерных материалов для сенсорных устройств введение наполнителей (легирующих добавок) наноразмерного вида необходимо для регулирования электропроводности, селективности и стабильности [7]. Так, например, электропроводность полисахаридов можно регулировать допированием — введением в структуру электронодонорных или электроноакцепторных добавок [8]. В данной работе при создании тонкопленочных структур для сенсорных устройств предложено использование натрийкарбоксиметилцеллюлозы, хитозана и его производного — натриевой соли N-сукцинилхитозана — и коллоидных частиц иодида серебра. Выбор иодида серебра обусловлен наличием у него полупроводниковой электропроводности. Галогенидам серебра свойственна катионная (Ag^+) и анионная (Hal^-) составляющие проводимости [9]. Технология введения наночастиц иодида серебра в полисахаридную матрицу отличается простотой [10]. При разработке тонкопленочных структур для детекторов наличия аммиака немаловажным является тот факт, что галогениды серебра, в том числе и иодид, достаточно легко образуют аммиачные комплексы.*

Цель работы — получение гибридных наноконструктивных пленочных материалов на основе натрийкарбоксиметилцеллюлозы, хитозана и натриевой соли N-сукцинилхитозана и коллоидных частиц иодида серебра и оценка возможности их использования в сенсорных устройствах для контроля содержания аммиака.

Экспериментальная часть

В работе использованы хитозан со степенью деацетилирования 82% с молекулярной массой 80 кДа (ЗАО «Биопрогресс»), натриевая соль N-сукцинилхитозана с молекулярной массой 200 кДа со степенью замещения по аминок группам 75% (ЗАО «Биопрогресс») и натрийкарбоксиметилцеллюлоза марки Vlanose СМС 7НОF PH со степенью замещения 80–95% и молекулярной массой 260 кДа (Ashland).

Дисперсии наночастиц золя иодида серебра получены смешением равноконцентрированных ($0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) растворов AgNO_3 (х.ч., ООО «Петронит») и KI (х.ч., ООО «Полихим») в объемном соотношении 7:10. Размер коллоидных частиц золя определяли с помощью атомно-силового микроско-

па Agilent 5500 в полуконтактном режиме. Образцы для исследования готовили на подложках Mica d/9.5 (ООО «НТ-МДТ»), представляющих собой диски толщиной 0.15 мм и диаметром 9.5 мм, нанесением и сушкой водной дисперсии иодида серебра при комнатной температуре на воздухе.

Растворы полисахаридов различной концентрации (0.5–2.0%) были приготовлены путем растворения предварительно высушенной навески полимера в очищенной воде, полученной методом дистилляции** с помощью аквадистиллятора ДЭ-4М (завод «Электромедоборудование») [или в случае хитозана — в 1%-ном водном растворе уксусной кислоты (х.ч., ООО «Дмитриевский Химический Завод»)], в течение 24 ч при непрерывном перемешивании. Для получения полимер-коллоидных дисперсий полисахаридов с мицеллами золя AgI смешивали растворы полисахаридов натрийкарбоксиметилцеллюлозы (концентрацией 0.5–2%), хитозана (концентрацией 0.5–1%) или натриевой соли N-сукцинилхитозана (концентрацией 0.5–1%) [в том числе в присутствии глицерина (х.ч., ПКФ «Химавангард») концентрацией 0.7%] с предварительно приготовленным золем в объемном соотношении 1:1.

Пленки на основе индивидуальных хитозана, натриевой соли N-сукцинилхитозана и натрийкарбоксиметилцеллюлозы и полимер-коллоидных дисперсий на их основе получали методом полива раствора на обезжиренную поверхность чашек Петри. Значение толщины пленок фиксировали с помощью толщиномером ThicknessGAUGE (ООО «Сенсорика-М») с точностью до 10 мкм. Пленки сушили в два этапа: 1 этап — сушка на открытом воздухе, 2 этап — сушка в вакуумном шкафу до постоянной массы. Толщина полученных пленочных материалов составляла 150 ± 10 мкм.

Для определения морфологии и топографии поверхности пленочных материалов методом атомно-силовой микроскопии использовали сканирующую зондовую установку Интегра-Спектра (NT-MDT) на воздухе в полуконтактной моде с применением кантилевера NSG-01с жесткостью $2.5\text{--}10 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$, резонансной частотой 115–195 кГц и радиусом 10 нм. Перед исследованием образцы высушивали до постоянной массы. Профили поверхности образцов представляли в виде топографических образов с разрешением 50×50 мкм, исходя из которых были рассчитаны среднеквадратичные шероховатости (нм) с помощью программного обеспечения Gwyddion.

* Скопенко В. В. Координационная химия: учеб. пособие. М.: Академкнига, 2007. С. 259–271.

** ГОСТ Р 58144–2018. Вода дистиллированная. Технические условия.

Физико-механические свойства пленок изучали на универсальной разрывной машине AGS-10 kNГ Trapezium-X (Shimadzu), оснащенной программой PlasticTensileTest (длина базы образца — 20 мм, ширина — 20 мм, толщина — 0.1 мм, скорость растяжения — $1 \text{ мм} \cdot \text{мин}^{-1}$). Разрывное напряжение (σ , МПа) определяли с учетом площади поперечного сечения образца. Относительное удлинение при разрыве (ϵ , %) рассчитывали по отношению к первоначальной длине пленочного образца. Значения относительного удлинения при разрыве и разрывного напряжения являлись средними арифметическими из трех параллельных измерений.

Газовый сенсор работает следующим образом: газочувствительный слой включают в мостовую измерительную цепь (мост) в качестве одного из ее плеч с помощью подстроечного резистора. Взаимодействие газа с газочувствительным слоем приводит к изменению его электропроводности в ходе происходящих на поверхности химических превращений. Так как газочувствительный слой включают в мостовую измерительную цепь, то с изменением концентрации газа происходит ее разбаланс.

Значения электрического сопротивления пленок при разных концентрациях паров аммиака (х.ч., ОАО «Азот») измеряли при помощи датчика измерения концентраций паров аммиака в воздухе MQ-135 Gas Sensor (ООО «Тройка-модуль») в специальной камере. В камеру помещали чашку Петри с насыщенным раствором аммиака, который испарялся в замкнутом пространстве камеры, и концентрация паров аммиака увеличивалась с течением времени. Подача паров аммиака в камеру с образцом производилась в течение 7 с, после чего производилось удаление паров аммиака. Значения выходного сигнала фиксировали мультиметром DT9208A («ТЕК Техник унд Энтвинклунг») при концентрациях аммиака $5\text{--}1450 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-3}$. Измерения проводили при комнатной температуре 25°C и напряжении на образцах 30 В.

Обсуждение результатов

Гибридные нанокomпозитные тонкопленочные структуры были получены методом полива и последующего высушивания полимер-коллоидных дисперсий полисахаридов с золем AgI. Золь AgI получали смешением исходных растворов KI и AgNO_3 концентрацией $0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ при объемном соотношении, равном 7:10, так как именно такие концентрация исходных растворов и соотношение приводят к образованию коллоидных частиц размером 40–60 нм, как

установлено в работе [10]. Нанокomпозиты с такими размерами частиц дисперсного наполнителя характеризуются максимально возможной поверхностью раздела фаз.

Поскольку процесс детектирования в сенсорных устройствах начинается с адсорбции анализируемого газа на поверхности сенсора, на чувствительность работы устройства будут влиять факторы, способствующие увеличению адсорбции, например, увеличение площади поверхности тонкопленочной структуры за счет более выраженного рельефа поверхности. В случае полимерных пленочных образцов топография и морфология поверхности связаны с различиями в надмолекулярной структуре, обусловленными условиями получения пленок, такими как концентрация полимера в формовочном растворе и наличие структурообразующих добавок [11]. Действительно, изменение концентрации полимера в исходном растворе и наличие наночастиц AgI существенно сказываются на морфологии пленки (рис. 1). Пленки, полученные из растворов натриевой соли N-сукцинилхитозана концентрацией 1% и менее, характеризуются структурой, состоящей из мелких зерен надмолекулярных образований с размером порядка нескольких нанометров. При повышении концентрации натриевой соли N-сукцинилхитозана в растворе до 2% формируются продолговатые зернистые элементы структуры длиной в несколько микрометров. Присутствие наночастиц AgI оказывает влияние на морфологию элементов структуры и топографию поверхности пленок, причем самое значительное влияние наблюдается в случае менее концентрированных 1%-ных исходных растворов натриевой соли N-сукцинилхитозана. Данный факт можно связать с тем, что на частицах AgI происходит адсорбция макромолекул полимера, следовательно, наночастицы служат дополнительными узлами сетки зацеплений макромолекул, что приводит к изменению степени структурированности системы. В случае больших концентраций полимера число межмолекулярных контактов растет, и вклад наночастиц иодида серебра в структурообразование растворов не столь значителен. Максимально выраженным рельефом поверхности характеризуются пленочные образцы на основе полимер-коллоидных дисперсий натрийкарбоксиметилцеллюлоза–AgI и хитозан–AgI (табл. 1).

Образцы, характеризующиеся наиболее выраженным рельефом и соответственно площадью поверхности, обладают максимальной чувствительностью электрического сопротивления к изменению концентрации аммиака (рис. 2). Следует отметить, что пленки на основе индивидуальных полисахаридов

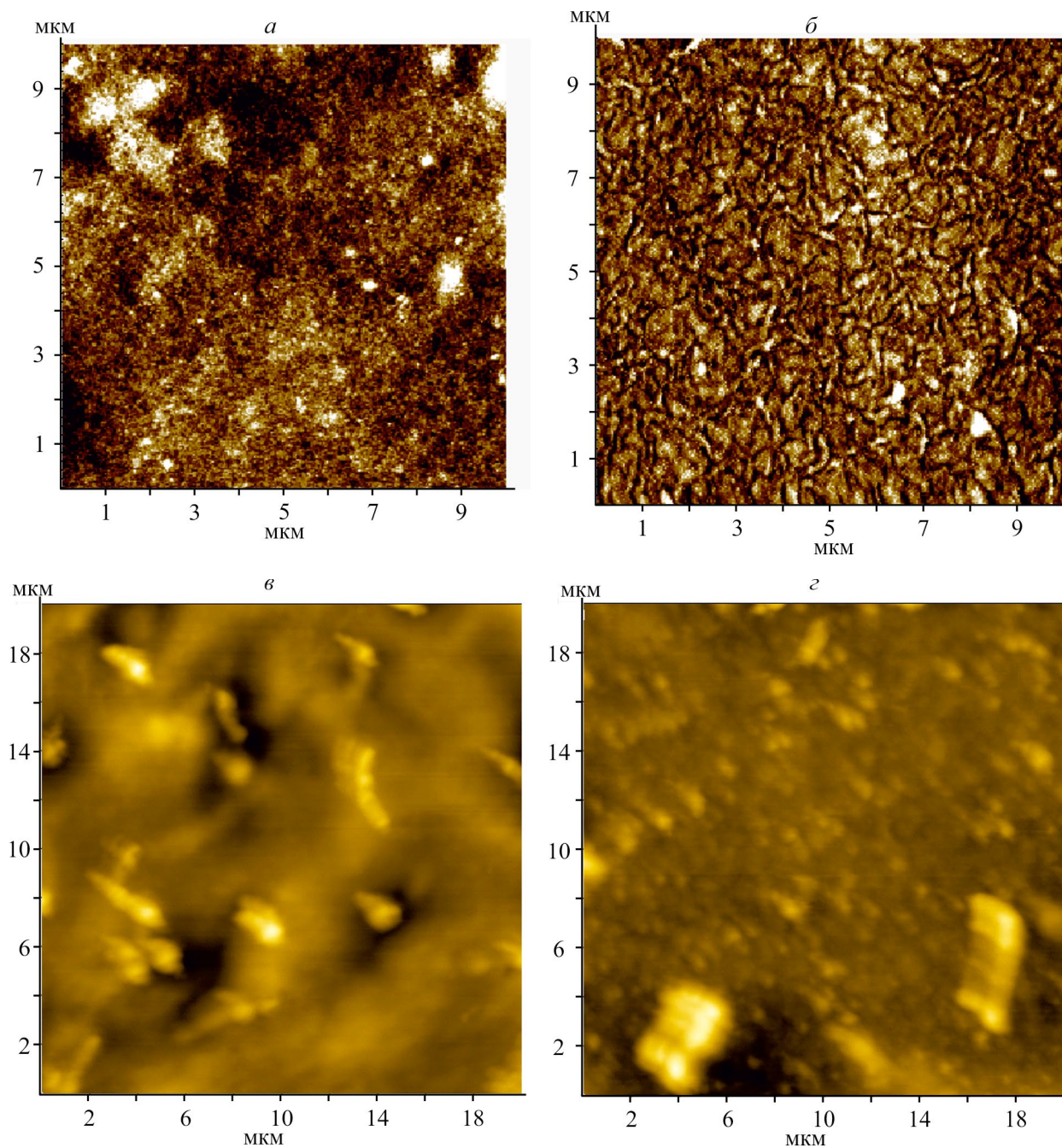


Рис. 1. Фазово-контрастные изображения поверхности пленок натриевой соли N-сукцинилхитозана толщиной 150 мкм, полученных из 1.0 (а, б) и 2%-ных (в, г) растворов натриевой соли N-сукцинилхитозана в отсутствие (а, в) и в присутствии (б, г) наночастиц AgI.

не проявляют сенсорных свойств по отношению к аммиаку. Следовательно, предположение о комплексообразовании аммиака при его взаимодействии с частицами AgI на поверхности и, возможно, в объеме пленки вполне обосновано.

Ряд образцов характеризуется резким падением сопротивления при небольших концентрациях аммиака ($5\text{--}50\text{ мг}\cdot\text{м}^{-3}$) и отсутствием изменения со-

противления при более высоких его концентрациях, что может быть связано как с достижением фазового равновесия процесса адсорбции газа на поверхности пленки, так и с достижением химического равновесия процесса комплексобразования. Следует отметить, что максимальное падение электрического сопротивления происходит при концентрациях аммиака, близких к предельно-допустимой концентрации

Таблица 1

Некоторые характеристики топографии поверхности пленочных образцов на основе индивидуальных хитозана, натриевой соли N-сукцинилхитозана и натрийкарбоксиметилцеллюлозы и полимер-коллоидных дисперсий с AgI

Состав пленки	Концентрация полимера в исходном растворе, %	Среднеквадратичная шероховатость поверхности пленок, нм	Удельная площадь поверхности
Натриевая соль N-сукцинилхитозана–AgI	2	33	31
	1	40	48
Натрийкарбоксиметилцеллюлоза–AgI–глицерин 0.175%	0.5	61	37
Хитозан–AgI–глицерин 0.35%	1	60	55
Натрийкарбоксиметилцеллюлоза–AgI–глицерин 0.35%	2	63	61

аммиака в воздухе рабочей зоны.* Сопротивление пленочных образцов достигало первоначальных значений в течение не более 10–12 с (рис. 3) по мере уменьшения концентрации аммиака вплоть до нуля. Сопротивление пленочных образцов на основе индивидуальных полисахаридов (9–12 ГОм) в отсутствие наночастиц иодида серебра оставалось неизменным и не изменялось в присутствии аммиака в воздухе.

Тонкопленочные структуры для сенсорных устройств должны обладать определенным набором деформационно-прочностных свойств, обеспечивающим их целостность при хранении и транспортировке. Так как процесс формирования дополнительной сетки зацеплений макромолекул и одновременное изменение конформационного состояния полимеров в растворе в присутствии гидрофобных частиц золя AgI не может не сказаться на физико-механических свойствах формируемой системы, то еще одной предпосылкой для использования именно гибридных нанокompозитов на основе полимер-коллоидных дисперсий полисахарид–AgI является возможность упрочнения полимерных пленок в присутствии наночастиц. Взаимодействие компонентов системы полисахарид–золь AgI приводит к изменению физико-механических свойств полимера (табл. 2). Композитные пленки, полученные из полимер-коллоидных дисперсий состава натрийкарбоксиметилцеллюлоза 1%–AgI–глицерин 0.35%, имеют величину прочности при растяжении на 14% большую, чем в случае пленки, полученной из 1%-ного раствора индивидуальной натрийкарбоксиметилцеллюлозы. Более высокую (на

28%) прочность при растяжении по сравнению с этим показателем немодифицированной пленки имеет материал, полученный из полимер-коллоидной дисперсии натриевая соль N-сукцинилхитозана 0.5%–AgI. Введение пластифицирующей добавки (глицерина) позволяет увеличить относительное удлинение наполненных наночастицами AgI пленочных материалов на основе хитозана на 90%. Пластифицирующий эффект глицерина выражен и в случае пленок на основе натрийкарбоксиметилцеллюлозы. Таким об-

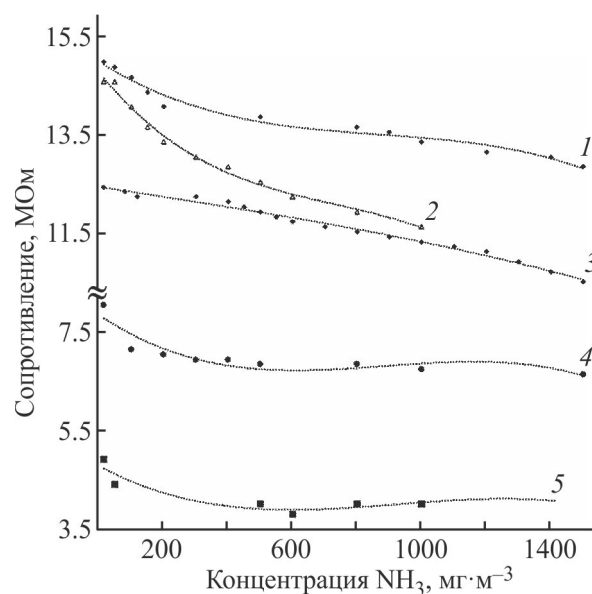


Рис. 2. Зависимость электрического сопротивления пленок от концентрации паров аммиака: хитозан 1%–AgI–глицерин 0.175% (1), натрийкарбоксиметилцеллюлоза 2%–AgI–глицерин 0.35% (2), натриевая соль N-сукцинилхитозана 1%–AgI (3), натрийкарбоксиметилцеллюлоза 0.5%–AgI–глицерин 0.175% (4), натриевая соль N-сукцинилхитозана 2%–AgI (5).

* Согласно ГОСТ 12.1.005–88 «Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны», предельно-допустимая концентрация аммиака в воздухе рабочей зоны составляет 20 мг·м⁻³.

Таблица 2

Физико-механические характеристики пленочных образцов на основе индивидуальных полисахаридов и на основе полимер-коллоидных дисперсий полисахаридов с AgI

Состав композиции	Модуль упругости, Па	Прочность при растяжении, Па	Относительное удлинение, %
Хитозан 0.5%	235	24.3	2.9
Натриевая соль N-сукцинилхитозана 0.5%	587	18.1	3.1
Натриевая соль N-сукцинилхитозана 1%	650	19.2	3.0
Натрийкарбоксиметилцеллюлоза 1%	609	27.4	3.4
Натрийкарбоксиметилцеллюлоза 0.5%	705	19.4	4.9
Натриевая соль N-сукцинилхитозана 1%–AgI	890	21.0	3.3
Хитозан 0.5%–AgI–глицерин 0.175%	350	20.8	30.2
Натриевая соль N-сукцинилхитозана 0.5%–AgI	807	25.0	3.3
Натрийкарбоксиметилцеллюлоза 0.5%–AgI–глицерин 0.175%	502	22.2	11.1
Натрийкарбоксиметилцеллюлоза 1%–AgI–глицерин 0.35%	481	32.0	13.6

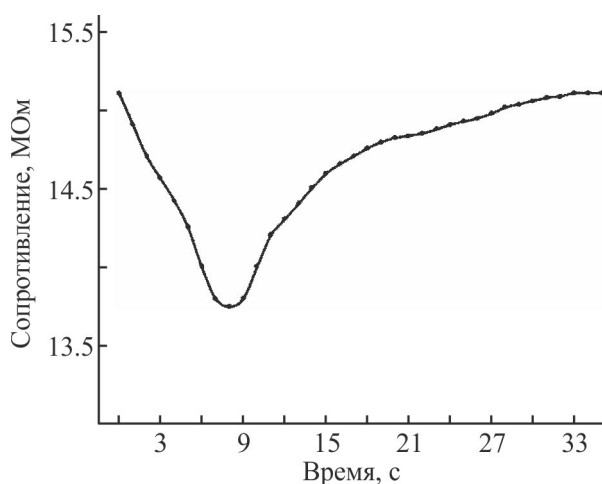


Рис. 3. Зависимость электрического сопротивления пленки хитозан 1%–AgI–глицерин 0.175% от времени при подаче и удалении аммиака.

разом, варьирование состава пленочных образцов на основе полисахаридов и наночастиц AgI позволяет управлять их сенсорными и физико-механическими свойствами.

Выводы

Получены гибридные нанокompозитные пленочные материалы на основе натрийкарбоксиметилцеллюлозы, хитозана и натриевой соли N-сукцинилхитозана и коллоидных частиц иодида серебра. Проведенная оценка возможности их использования в сенсорных устройствах для контроля содержания аммиака показала, что для большей части получен-

ных пленочных образцов максимальное падение электрического сопротивления происходит в интервале концентраций аммиака, в который входит предельно-допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны, составляющая $20 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-3}$. Также полученные гибридные тонкопленочные структуры обладают оптимальным набором деформационно-прочностных свойств, обеспечивающим их целостность при хранении и транспортировке.

Благодарности

Исследование выполнено при поддержке государственного задания (научный шифр FZUW-2023-0002).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

М. В. Бабунова и Р. Б. Салихов внесли существенный вклад в концепцию работы и утвердили окончательный вариант статьи для публикации, также участвовали в написании текста и критическом пересмотре его содержания; И. Н. Муллагалиев, И. Н. Сафаргалин, А. Д. Остальцова сняли зависимости электрических сопротивлений; Т. Б. Терегулов синтезировал упомянутые в статье материалы и интерпретировал результаты работы; Т. Р. Салихов изучил и решил вопросы, связанные с целостностью всех частей статьи.

Информация об авторах

Базунова Марина Викторовна, к.х.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3160-3958>

Салихов Ренат Баязитович, д.ф.-м.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0603-4183>

Муллагалиев Ильнур Наильевич
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7037-6201>

Терегулов Тагир Булатович
ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-7146-3171>

Салихов Тимур Ренатович, к.ф.-м.н.
ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-2884-0042>

Сафаргалин Идрис Нарисович, к.ф.-м.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6202-6984>

Остальцова Анастасия Дмитриевна
ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-6574-2789>

Список литературы

- [1] Пат. РФ 2133029 (опубл. 27.06.1995). Датчик концентрации аммиака.
- [2] Пат. РФ 1032389 (опубл. 30.07.1983). Датчик для определения аммиака в газе.
- [3] Müller K., Bugnicourt E., Latorre M., Jorda M., Sanz E., Lagaron J. M., Miesbauer O., Bianchin A. Review on the processing and properties of polymer nanocomposites and nanocoatings and their applications in the packaging, automotive and solar energy fields // *Nanomaterials*. 2017. V. 7 (4). ID 74. <https://doi.org/10.3390/nano7040074>
- [4] Калмыкова Е. Н., Гарбузова А. В., Ермолаева Т. Н., Зубова Н. Ю. Применение сульфатированных полисахаридов для активации электродов пьезокварцевого иммуносенсора // *Вестн. ВГУ. Сер. Химия. Биология. Фармация*. 2007. № 1. С. 43–48.
- [5] Критченков А. С., Ягафаров Н. З., Хрусталёв В. Н. Полимерные пленки и покрытия на основе хитозана М.: Рос. ун-т дружбы народов, 2021. С. 115–124.
- [6] Холтураев Б. Ж., Атаханов А. А., Сарымсаков А. А. Гемостатические пленки на основе карбоксиметилцеллюлозы // *Universum: химия и биология*. 2021. № 9 (87). С. 50–55. <https://doi.org/10.32743/UniChem.2021.87.9.12248>
- [7] Мусихин С. Ф., Александрова О. А., Лучинин В. В., Максимов А. И., Матюшкин Л. Б., Мошников В. А. Сенсоры на основе металлических и полупроводниковых коллоидных наночастиц для биомедицины и экологии // *Биотехносфера*. 2013. № 2 (26). С. 2–16. <https://www.elibrary.ru/rexroj>
- [8] Trani A., Petrucci R., Marrosu G., Zane D., Curulli A. Selective electrochemical determination of caffeine at a gold-chitosan nanocomposite sensor: May little change on nanocomposites synthesis affect selectivity? // *J. Electroanal. Chem.* 2017. V. 788. P. 99–106. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.01.049>
- [9] Горяев М. А., Смирнов А. П. Галогениды серебра как уникальные фотохимически чувствительные полупроводники // *Изв. ГПУ им. А. И. Герцена*. 2014. № 165. С. 52–60. <https://www.elibrary.ru/gwukov>
- [10] Базунова М. В., Валиев Д. Р., Замула Ю. С., Чернова В. В., Колесов С. В., Кулиш Е. И. О возможности получения устойчивых наноразмерных зольей иодида серебра в присутствии полимерного стабилизатора — хитозана // *Хим. физика*. 2017. Т. 36. № 6. С. 70–78. <https://doi.org/10.7868/S0207401X1706006.1> [Bazunova M. V., Valiev D. R., Zamula Y. S., Chernova V. V., Kolesov S. V., Kulish E. I. On the possibility of preparing stable silver iodide nanosols in the presence of chitosan used as a polymer stabilizer // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2017. V. 11. N 3. P. 513–520. <https://doi.org/10.1134/S1990793117030174>].
- [11] Шуришина А. С., Базунова М. В., Чернова В. В., Галина А. Р., Лаздин Р. Ю., Кулиш Е. И. Влияние надмолекулярной организации на некоторые характеристики пленок сукцинамида хитозана, полученных из водных растворов // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А*. 2020. Т. 62. № 4. 294–301. <https://doi.org/10.31857/S2308112020040100> [Shurshina A. S., Bazunova M. V., Chernova V. V., Galina A. R., Lazdin R. Y., Kulish E. I. Influence of supramolecular organization on some characteristics of chitosan succinamide films produced from aqueous solutions // *Polym. Sci. Ser. A*. 2020. V. 62. N 4. P. 422–429. <https://doi.org/10.1134/S0965545X20040100>].

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА ОКСИДАМИ МЕТАЛЛОВ И ОКСИДОМ КРЕМНИЯ

© Р. А. Бердников¹, Л. Л. Хименко^{1,*}, С. А. Котельников¹, О. Ю. Исаев²

¹ Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
614990, Пермский край, г. Пермь, Комсомольский пр., д. 29

² ООО «СИЛУР»,
614014, г. Пермь, ул. 1905 года, д. 35, к. 24

* E-mail: lhimenko@yandex.ru

Поступила в Редакцию 30 ноября 2023 г.

После доработки 28 августа 2024 г.

Принята к публикации 27 сентября 2024 г.

Методом сканирующей электронной микроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа исследованы структура и элементный состав терморасширенного графита, полученного в составе-генераторе, модифицированном оксидами алюминия, хрома(III), железа(III) и кремния. Показано, что при модифицировании состава оксидом железа(III) имеет место массовое равномерное внедрение атомов железа в структуру терморасширенного графита. Параметры пористой структуры синтезированных образцов терморасширенного графита определены методом физической адсорбции газов. Модифицирование состава-генератора оксидами металлов приводит к увеличению предельного объема сорбционного пространства терморасширенного графита.

Ключевые слова: терморасширенный графит; адсорбент; морфология поверхности; интеркалированный графит; сканирующая электронная микроскопия; рентгенофлуоресцентный анализ; оксид кремния; оксид железа(III), оксид алюминия, оксид хрома(III)

DOI: 10.31857/S0044461824040108; EDN: YCZR SB

Хранение и транспортировка водорода осложняется его чрезвычайной химической активностью, проницаемостью и способностью охрупчивать стали. Избежать связанных с этим утечек и коррозии объектов транспортной инфраструктуры предлагается, помимо прочего, с помощью защитных покрытий на полимерной основе, однако чистые полимеры проницаемы для водорода [1, 2]. Усилить стойкость полимера к водороду можно введением наполнителей, в том числе на основе углерода, способных сорбировать и удерживать как водород [3], так и соединения, непроницаемые для водорода. Материалом такого рода является терморасширенный графит, способный сор-

бировать водород [4] и увеличивать его накопление другими веществами, в частности, соединениями металлов [5–7], кроме того, терморасширенный графит улучшает механические и барьерные свойства ряда полимеров [8]. Например, показано,* что газопроницаемость подпрессованного ТРГ перпендикулярно поверхности прокатки близка к нулю (около 10^{-6} см³·см·см⁻²·с⁻¹·атм⁻¹ по азоту).

* Караваяев Д. М. Композиционные материалы на основе терморасширенного графита для эксплуатации при температурах до 500°C: Автореф. канд. дис. Пермь, 2016. 21 с.

Ранее нами исследована возможность модифицирования состава-генератора терморасширенного графита на основе смеси металлических горючих с фторопластом путем ввода таких добавок, как CaCO_3 и MgF_2 [9], и показано, что варьирование и изменение состава смеси способно оказывать значительное влияние на насыпную плотность, пористую структуру и сорбционные свойства синтезированного продукта. Авторы работы [10] отметили аналогичное влияние в случае введения твердых сульфатов железа, меди, никеля, кобальта в композиции с малозольным графитом и зафиксировали образование чистых металлов на поверхности терморасширенного графита.

Таким образом, введение твердых соединений металлов в состав-генератор влияет на физико-химические характеристики получаемого терморасширенного графита и может приводить к внедрению добавок в его структуру. Согласно литературным данным, Al_2O_3 , Cr_2O_3 и их смесь, плавный SiO_2 мало проницаемы для водорода, следовательно, перспективны в разработке водородных барьеров [11]. Композиты на основе оксидов металлов и терморасширенного графита активно исследуются на возможность применения в водородной энергетике [12, 13].

Цель работы — оценка влияния модифицирования состава-генератора терморасширенного графита оксидами металлов и оксидом кремния на его физико-химические свойства, в том числе сорбционное пространство.

Экспериментальная часть

Образец сравнения состава-генератора терморасширенного графита представляет собой смесь предварительно высушенных при 80°C в течение 4 ч магнезиевого порошка марки МПФ-4 (ООО «Новосвердловская металлургическая компания»), фторопласта-4 марки ПН-40 («ООО «ГалоПолимер») и интеркалированного графита (Tianjin E-long IMP&EXP CO., LTD) и не содержит модифицирующей добавки. Согласно литературным данным, температура вспышки системы магний–фторопласт может достигать 3600–3800 К [14].

В качестве модифицирующих добавок использовали Fe_2O_3 (ч.д.а., АО «ЛенРеактив»), Al_2O_3 (ч.д.а., АО «ЛенРеактив»), SiO_2 (ч.д.а., АО «ЛенРеактив»), Cr_2O_3 (ч.д.а., АО «ЛенРеактив»); массовая доля добавок составляла 10% от массы образца сравнения. Смесь компонентов помещали в фарфоровую чашку, тщательно перемешивали, реакцию инициировали нихромовой спиралью марки Х20Н80 диаметром 0.8 мм, погруженной в состав на глубину 1.5 см.

Поскольку длительность реакции составляет не более 15 с, оценку влияния модифицирующих добавок осуществляли по структуре и газосорбционным свойствам полученных терморасширенных графитов.

Морфологию поверхности образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа с рентгенофлуоресцентной приставкой Hitachi S 3400 N.

Параметры пористой структуры терморасширенного графита определяли методом низкотемпературной адсорбции азота (77 К) с использованием быстросействующего анализатора сорбции газов Quantachrome NOVA 1200e. Расчет параметров проводили с использованием программного обеспечения NovaWin. Удельную площадь поверхности рассчитывали методом Брунауэра–Эммета–Теллера. Предельный объем адсорбционного пространства, объем и полуширину щели микропор, а также характеристическую энергию адсорбции определяли с использованием уравнения Дубинина–Радушкевича. Объем мезопор вычисляли по разности между предельным объемом сорбционного пространства и объемом микропор по Дубинину–Радушкевичу. Объем макропор находили как разницу между значениями показателей суммарного объема пор по воде и предельного объема адсорбционного пространства. Погрешность метода составляет 3%, различие полученных данных превышает эту величину и не сводится к погрешности.

Обсуждение результатов

При модифицировании состава-генератора терморасширенного графита оксидами Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 и SiO_2 задержек в воспламенении отмечено не было. Определены насыпные плотности образцов ($\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$): для образца сравнения — 7.90, для модифицированных образцов соответственно: с Fe_2O_3 — 6.19, с Al_2O_3 — 5.92, с SiO_2 — 7.40, с Cr_2O_3 — 5.52.

Согласно данным электронной микроскопии, структура терморасширенных графитов, полученных в составах с добавлением Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , Cr_2O_3 , является характерной для этого материала, «червячной» (рис. 1, *a–z*) [15]. Образцы терморасширенного графита, полученного с добавлением Fe_2O_3 , характеризуются развитой рыхлой структурой поверхности, диаметр пор составляет 20–50 мкм (рис. 2, *a*). Для образцов терморасширенного графита, полученных с добавлением SiO_2 , характерна «позвонковая» структура с глубокими поперечными каньонами (рис. 2, *б*), морфология поверхности слоистая, аморфная, размер

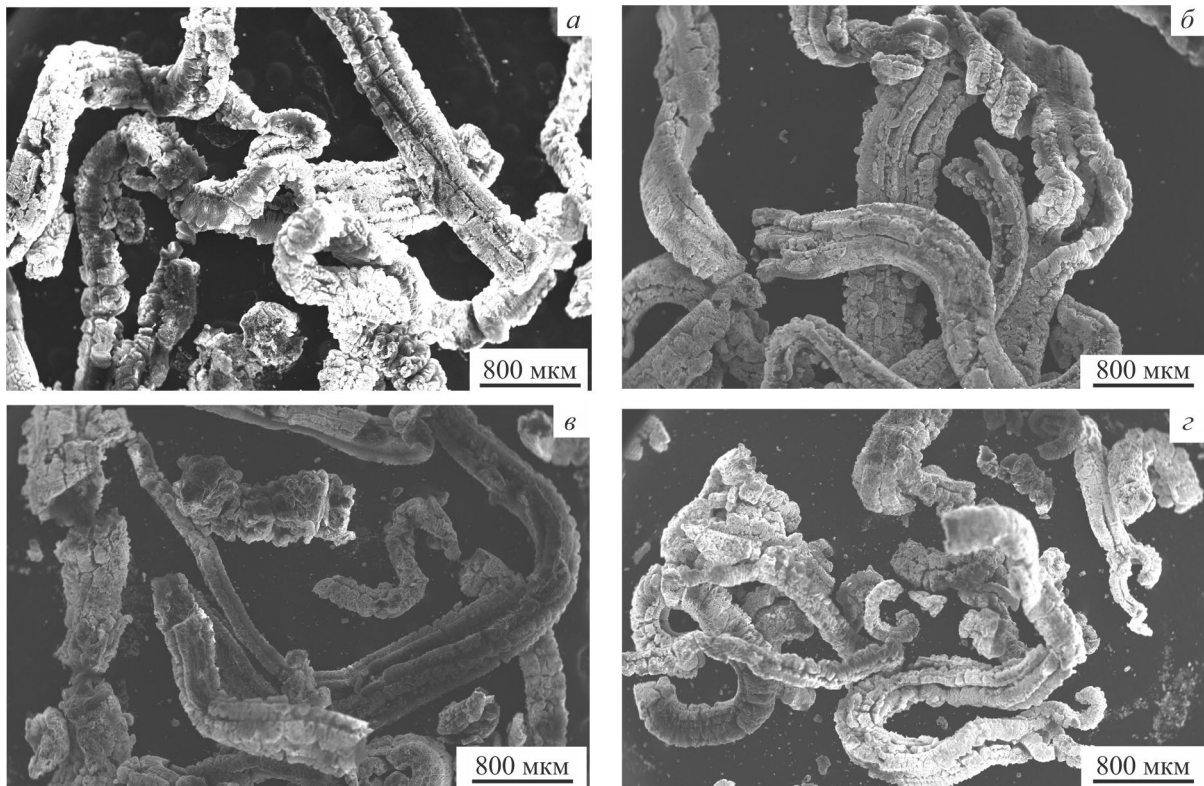


Рис. 1. Микрофотографии образцов терморасширенного графита, полученных с добавлением Fe_2O_3 (а), Al_2O_3 (б), SiO_2 (в), Cr_2O_3 (г).

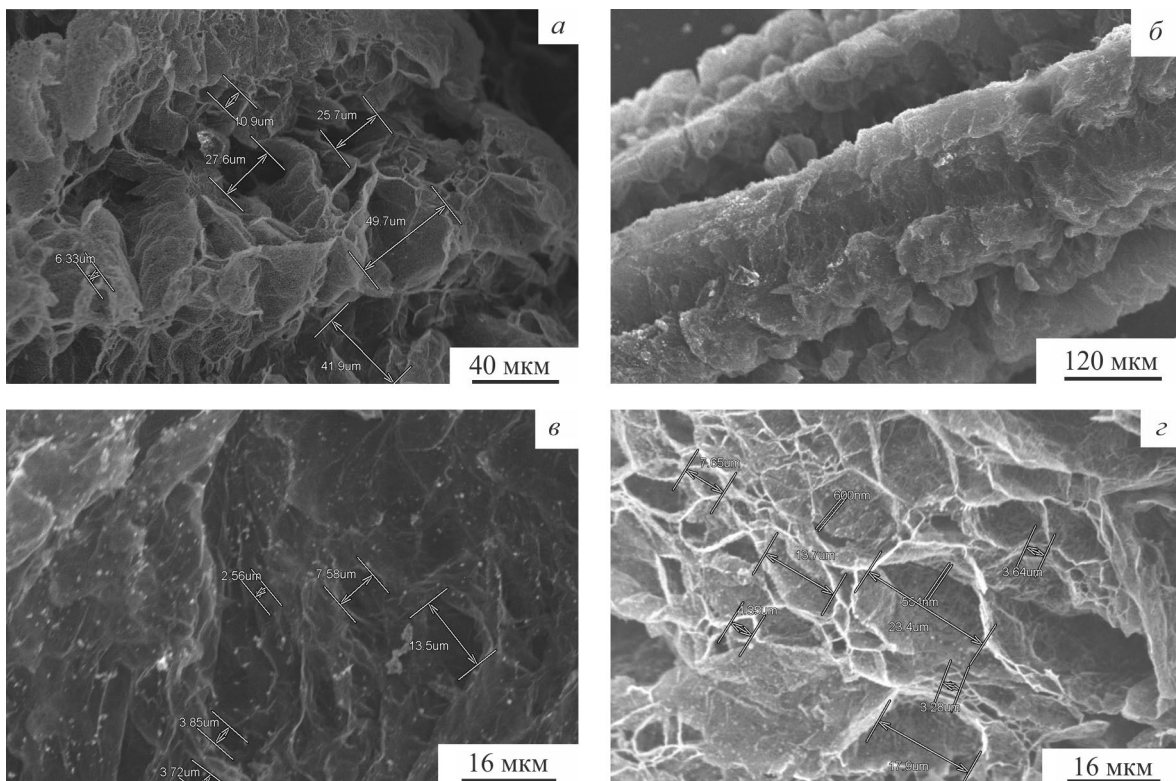


Рис. 2. Морфология поверхности и размер пор образцов терморасширенного графита, полученных с добавлением Fe_2O_3 (а), SiO_2 (б, в), Cr_2O_3 (г).

Таблица 1

Элементный состав в произвольно выбранной точке поверхности образцов терморасширенного графита, модифицированных Fe₂O₃ и SiO₂

Элемент	Терморасширенный графит	
	модифицированный Fe ₂ O ₃	модифицированный SiO ₂
Fe	5.51	—
Mg	11.71	29.49
C	47.04	42.42
F	32.30	9.24
O	3.44	13.48
Si	—	5.37

Примечание. «—» — содержание элемента в данном образце не определялось.

Таблица 2

Элементный состав инородных включений на поверхности образцов терморасширенного графита, модифицированных Cr₂O₃ и SiO₂

Элемент	Терморасширенный графит	
	модифицированный Cr ₂ O ₃	модифицированный SiO ₂
Cr	66.48	—
Mg	10.25	2.22
C	9.53	20.19
F	—	4.37
O	13.74	43.34
Si	—	29.88

Примечание. «—» — содержание элемента в данном образце не определялось.

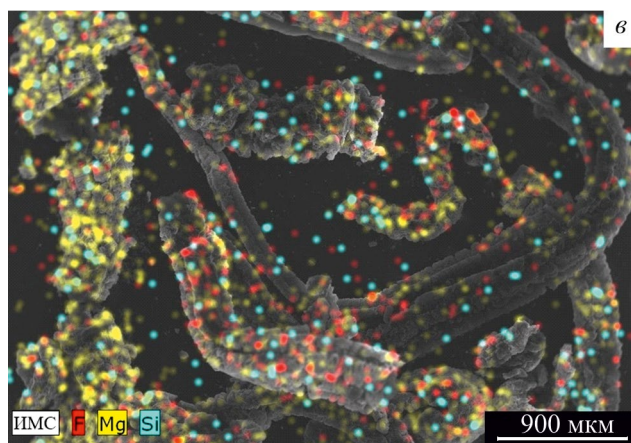
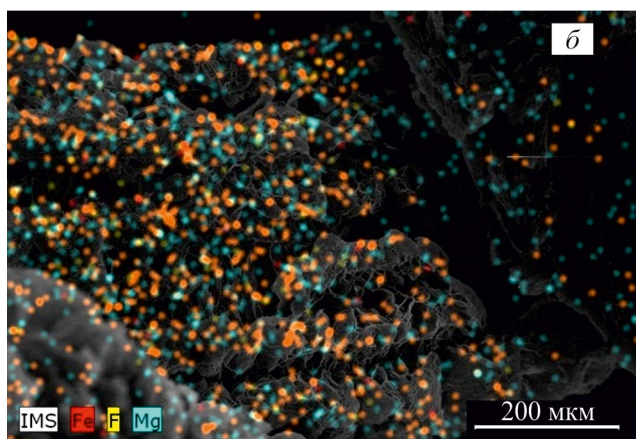
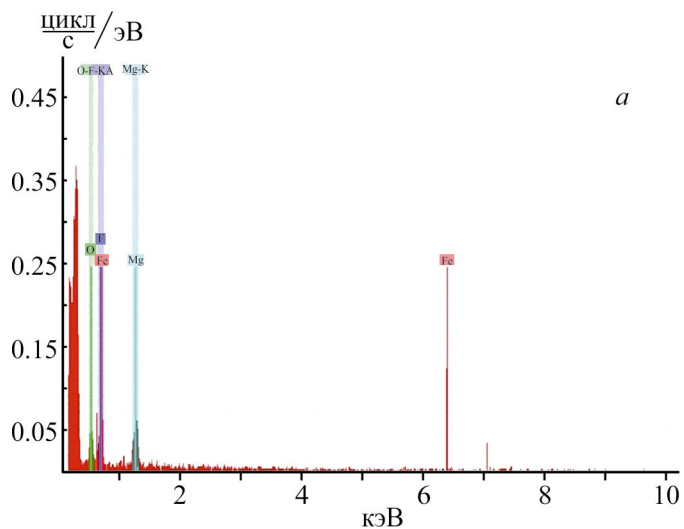


Рис. 3. Рентгенофлуоресцентный спектр и карты элементного состава для образцов терморасширенного графита, модифицированных Fe₂O₃ (*a*, *б*) и SiO₂ (*в*).

пор поверхности составляет 2–15 мкм (рис. 2, *в*), что в 2–3 раза меньше, чем в случае модифицирования Fe_2O_3 . В случае с добавлением Cr_2O_3 морфология поверхности «сетчатая», на поверхности образца присутствуют два типа пор размером 3–10 и 20–30 мкм (рис. 2, *з*).

В рентгенофлуоресцентном спектре образца терморасширенного графита, модифицированного Fe_2O_3 (рис. 3, *а*), присутствует пик, соответствующий атомам железа, что позволяет сделать вывод об эффективном внедрении его соединений в структуру графита. Высокая степень совпадения положений атомов железа, магния и фтора на карте химического состава говорит о том, что металлы присутствуют в образце преимущественно в виде фторидов, в меньшей степени — оксидов и, возможно, карбидов, при этом атомы железа распределены по всей поверхности (рис. 3, *б*). Некоторое содержание кислорода обусловлено присутствием воздуха.

Рентгенофлуоресцентный анализ кремнийсодержащего образца затруднен тем, что кремний входит в состав подложки, на которой размещен образец, в связи с чем на карте элементного состава атомы кремния распределены и вне образца (рис. 3, *в*). Интенсивный пик атомов кремния, характерный для обзорного спектра образца в целом, учитывающего также и состав фрагментов подложки, заметно уменьшается на спектре произвольно выбранного участка поверхности образца графита, в произвольно выбранной точке поверхности содержание кремния составляет 5.37% (табл. 1), что свидетельствует о присутствии атомов кремния.

В спектрах образцов, полученных с добавлением Al_2O_3 и Cr_2O_3 , пики алюминия и хрома отсутствуют, массового равномерного внедрения указанных атомов в структуру образца не произошло. Повышенное содержание атомов кремния и хрома характерно для небольших ярко выраженных инородных включений

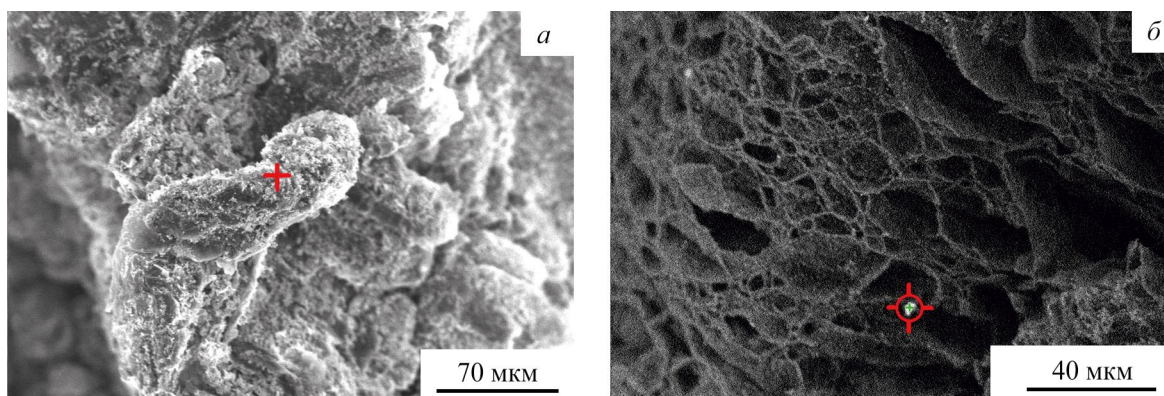


Рис. 4. Инородные включения на поверхности терморасширенного графита, модифицированного SiO_2 (*а*) и Cr_2O_3 (*б*). Красным обозначены фрагменты поверхности, для которых определен элементный состав.

Таблица 3

Характеристика пористой структуры образцов терморасширенного графита

Параметр	Модифицирующая добавка				
	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	Cr_2O_3	образец сравнения (без добавок)
Удельная площадь поверхности по Брунауэру–Эммету–Теллеру, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	30.7	31.0	28.2	32.2	37.07
Предельный объем сорбционного пространства, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	0.101	0.113	0.086	0.131	0.082
Объем микропор, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	0.011	0.011	0.010	0.012	0.013
Полуширина щели микропор, нм	0.76	0.77	0.75	0.75	0.77
Характеристическая энергия адсорбции, $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	17.180	16.990	17.371	17.445	16.810
Объем мезопор, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	0.090	0.102	0.076	0.119	0.069
Доля микропор, %	89.1	90.3	88.4	90.8	84.1

(рис. 4), вероятно представляющих собой частицы SiO_2 и Cr_2O_3 , причем для последнего количество включений ничтожно (табл. 2).

Синтезированные образцы терморасширенного графита характеризуются схожими значениями параметров пористой структуры, сопоставимыми с таковыми для образца, полученного без модифицирующих добавок, при этом после модифицирования оксидами (железа, алюминия, хрома) наблюдается увеличение объема сорбционного пространства и небольшое снижение площади удельной поверхности (табл. 3).

Выводы

Показано, что модифицирование состава-генератора терморасширенного графита оксидами металлов (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Cr_2O_3) приводит к увеличению предельного объема адсорбционного пространства синтезированных образцов, причем при использовании оксида кремния указанного эффекта не наблюдается. При добавлении Fe_2O_3 осуществляется равномерное внедрение атомов металла в структуру поверхности продукта. Выход терморасширенного графита при внесении в состав модифицирующих добавок не снижается, насыпные плотности полученных образцов существенно не изменились. Добавление оксида кремния к составу-генератору существенно снижает образование плотных сгустков и увеличивает рассыпчатость полученного терморасширенного графита.

Финансирование работы

Исследование проведено при финансовой поддержке Минобрнауки России, проект FSNM-2023-0004 «Водородная энергетика. Материалы и технология хранения, транспортировки и применения водорода и водородсодержащих смесей».

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Бердников Роман Александрович

ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-8143-1264>

Хименко Людмила Леонидовна, д.т.н., доцент, зав. кафедрой «Технология полимерных материалов и порохов» Пермского национального исследовательского политехнического университета

ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-4251-6212>

Котельников Сергей Александрович, к.т.н., доцент кафедры «Технология полимерных материалов и порохов» Пермского национального исследовательского политехнического университета

ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-4129-0358>

Исаев Олег Юрьевич, директор, ООО «СИЛЮР»

ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-5540-0009>

Список литературы

- [1] *Грязнов В. М., Ермилова М. М., Заводченко С. И., Орехова Н. В.* Проницаемость некоторых металлополимерных мембран для водорода // *Высокомолекуляр. соединения*. 1993. Т. 35. № 3. С. 325–329.
- [2] *Задорожный М. Ю., Стругова Д. В., Геодакян К. В., Олифирова Л. К.* Водородсорбционные свойства интерметаллического соединения TiFe с нанесенным защитным полимерным покрытием // *Совр. проблемы науки и образования*. 2013. № 5. С. 680–688. <https://www.elibrary.ru/trjzzv>
- [3] *Солдатов А. П.* Некаталитическое гидрирование нафталина в наноразмерных мембранных реакторах с аккумулированным водородом и регулируемое изменение объема их реакционной зоны // *ЖФХ*. 2017. Т. 91. № 5. С. 897–902. <https://doi.org/10.7868/S0044453717050259>
[*Soldatov A. P.* Noncatalytic hydrogenation of naphthalene in nanosized membrane reactors with accumulated hydrogen and controlled adjustment of their reaction zone volumes // *Phys. Chem. Nanoclusters Nanomaterials*. 2017. V. 91. P. 931–935. <https://doi.org/10.1134/S0036024417050235>].
- [4] *Чесноков Н. В., Кузнецов Б. Н., Микова Н. М., Дроздов В. А.* Сорбционные свойства композитов на основе терморасширенного графита // *Рос. хим. журн. (ЖРХО им. Д. И. Менделеева)*. 2006. Т. L. № 1. С. 75–79. <https://www.elibrary.ru/htuukn>
- [5] *Shim J.-H., Park M., Lee Y. H., Kim S., Im Y. H., Suh J.-Y., Cho Y. W.* Effective thermal conductivity of MgH_2 compacts containing expanded natural graphite under a hydrogen atmosphere // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2014. V. 39. N 1. P. 349–355. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.09.092>
- [6] *Atalmis G., Sattarkhanov K., Demiralp M., Kaplan Y.* The effect of expanded natural graphite added at different ratios of metal hydride on hydrogen storage amount and reaction kinetics // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2024. V 51. Part D. P. 256–265. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.04.124>
- [7] *Singh U. R., Bhogilla S.* Performance analysis of LaNi_5 added with expanded natural graphite for hydrogen storage system // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2023. V. 48. N 56. P. 21466–21475. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.05.244>

- [8] *Malas A., Das Ch. K.* Influence of modified graphite flakes on the physical, thermo-mechanical and barrier properties of butyl rubber // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 699. P. 38–46. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.232>
- [9] *Бердников Р. А., Хищенко Л. Л., Минченко Л. А., Ильин А. Н., Исаев О. Ю.* Влияние состава пиротехнической смеси на сорбирующую способность терморасширенного графита, полученного методом термоудара // *Вестн. Перм. нац. исслед. политех. ун-та. Аэрокосмическая техника.* 2022. № 71. С. 129–136. <https://www.elibrary.ru/usmmlq>
- [10] *Скурихин А. А., Ершова Т. В., Юдина Т. Ф.* Влияние модифицирования окисленного (ОГ) и терморасширенного (ТРГ) графитов на их структуру // *Химия и хим. технология.* 2008. Т. 51. №. 10. С. 87–89. <https://www.elibrary.ru/jkejv>
- [11] *Nemanič V.* Hydrogen permeation barriers: Basic requirements, materials selection, deposition methods, and quality evaluation // *Nucl. Mater. Energy.* 2019. V. 19. P. 451–457. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2019.04.001>
- [12] *Yan G., Zhang X., Wei L., Lou A., Liu Y., Wang Sh., Zhao N., Li Q.* Study on the effects of nano-copper addition on the properties of epoxy resin/graphite composite bipolar plates // *Int. J. Hydrog. Energy.* 2024. V. 69. P. 576–585. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.05.026>
- [13] *Murugan P., Nagarajan R. D., Brahmari H., Shetty B. H., Govindasamy M., Sundramoorthy A. K.* Recent trends in the applications of thermally expanded graphite for energy storage and sensors — a review // *Nanoscale Advances.* 2021. V. 3. N 22. P. 6294–6309. <https://doi.org/10.1039/D1NA00109D>
- [14] *Стрелецкий А. Н., Колбанев И. В., Леонов А. В., Долгобородов А. Ю., Воробьева Г. А., Сивак М. В., Перменов Д. Г.* Дефектная структура и реакционная способность механоактивированных энергетических композитов магний/фторопласт // *Коллоид. журн.* 2015. Т. 77. № 2. С. 225–237. <https://www.doi.org/10.7868/S0023291215020184>
- [15] *Стрелецкий А. Н., Колбанев И. В., Леонов А. В., Долгобородов А. Ю., Воробьева Г. А., Сивак М. В., Перменов Д. Г.* Defective structure and reactivity of mechanoactivated magnesium/fluoroplastic energy-generating composites // *Colloid J.* 2015. V. 77. P. 213–225. <https://doi.org/10.1134/S1061933X15020180>
- [15] *Губин С. П., Ткачев С. В.* Графен и родственные наноформы углерода. М.: Ленанд, 2014. С. 21–22.