

ISSN 2587-9006 (Print)
ISSN 2949-3722 (Online)

***ФГБОУ ВО «ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»***

**ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА
МАТЕРИАЛОВ**

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

- ХИМИЯ
- ФИЗИКА
- ТЕХНОЛОГИЯ И ПЕРЕРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ
- МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ
- ПЕРСОНАЛИИ

Выпуск № 1 (36), 2023

ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

Выходит 4 раза в год

Учредитель и издатель: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный технический университет»

Адрес учредителя и издателя: 394006 г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77 - 77347 от 05.12.2019).

Главный редактор – д-р хим. наук, проф. О.Б. Рудаков

Зам. главного редактора – д-р техн. наук, проф. В.Т. Перцев

Зам. главного редактора – д-р техн. наук, проф. В.А. Небольсин

Ответственный секретарь – канд. техн. наук, доц. О.Б. Кукина

Редакционная коллегия:

д-р техн. наук, проф. О.В. Артамонова (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук, проф. Д.Е. Барабаш (г. Воронеж, ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия имени проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»); д-р техн. наук, проф. Л.И. Бельчинская (г. Воронеж, ВГЛУ); д-р физ.-мат. наук, проф. П.А. Головинский (г. Воронеж, ВГТУ); д-р хим. наук, проф. А.Ю. Завражнов (г. Воронеж, ВГУ); д-р хим. наук, проф. А.Н. Зяблов (г. Воронеж, ВГУ); д-р физ.-мат. наук, проф., академик РАН В.М. Иевлев (г. Москва, МГУ); д-р хим. наук, проф. А.В. Калач (г. Воронеж, ВИ ФСИН); д-р физ.-мат. наук, проф. Ю.Е. Калинин (г. Воронеж, ВГТУ); д-р физ.-мат. наук, проф. В.А. Козлов (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук Д.Н. Коротких (г. Москва, МГСУ); д-р геогр. наук, проф. С.А. Куролап (г. Воронеж, ВГУ); д-р техн. наук, проф. С.И. Лазарев (Тамбов, ТГТУ); д-р техн. наук, проф. Л.В. Моргун (г. Ростов-на-Дону, ДГТУ); д-р техн. наук, проф. С.Л. Подвальный (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук, проф. К.К. Полянский (г. Воронеж, ВФ РЭУ им. Г.В. Плеханова); д-р техн. наук, проф. Ю.В. Пухаренко (г. Санкт-Петербург, СПбГАСУ); д-р хим. наук, проф. А.М. Самойлов (г. Воронеж, ВГУ); д-р хим. наук, проф. В.Н. Семенов (г. Воронеж, ВГУ); д-р физ.-мат. наук, проф. О.В. Стогней (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук, проф. П.Т. Суханов (г. Воронеж, ВГУИТ); д-р техн. наук, проф. А.А. Трещев (г. Тула, ТулГУ); д-р техн. наук, проф. О.Л. Фиговский (Израиль, Глава Департамента по науке инновационного центра «Альянс народов мира», г. Хайфа); д-р техн. наук, доц. О.Н. Филимонова (г. Воронеж, ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия имени проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»); д-р биол. наук, проф. Н.Н. Харченко (г. Воронеж, ВГЛУ); д-р хим. наук, проф. Н.В. Шелехова (г. Москва, ФГБУН «ФИЦ питания и биотехнологии»).

В издании публикуются результаты научных исследований и производственного опыта сотрудников ВГТУ и других образовательных, научных, научно-производственных организаций по проблемам химии, физики и механики строительных и технических материалов; химической технологии и физико-химических методов диагностики, контроля качества и безопасности материалов, применяющихся в строительстве и технике; по техно-сферной безопасности.

Издание рекомендуется специалистам по промышленному и гражданскому строительству, материаловедом, технологам, инженерам, научным сотрудникам, преподавателям, аспирантам и студентам архитектурно-строительных и технических учебных заведений.

Перепечатка материалов журнала допускается только с разрешения редакции.

Дизайн обложки Н.И. Мироненко

АДРЕС РЕДАКЦИИ

394006 г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84, ком. 6419

тел.: +7(473) 2369350, +7(473)2717617

E-mail: chemistry@vgasu.vrn.ru, lgkkn@rambler.ru

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ

Ву Хоанг Иен, Косинков А.А., Данковцева А.Г., Зяблов А.Н.

Исследование свойств полимерных пленок с молекулярными отпечатками консервантов.. 4

Саввина А.Г., Кушнир А.А., Суханов П.Т., Губин А.С.

Хроматографическое определение ароматических кислот после сорбционного концентрирования полимером на основе N-винилпирролидона..... 15

Мокшина Н.Я., Пахомова О.А., Иванчура П.В.

Экстракция и раздельное определение триптофана и треонина в водном растворе..... 28

ФИЗИКА

Калинин Ю.Е., Макагонов В.А., Каширин М.А., Фошин В.А.

Структура и электрические свойства тонких пленок Са-Со-О..... 39

ТЕХНОЛОГИЯ И ПЕРЕРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ

Барковская С.В., Терехова Л.О.

Особенности разработки композиционного гипсового вяжущего..... 55

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Безъязычная А.О., Ерусова Ю.О., Артамонова О.В., Шведова М.А.

Исследование фазового состава и дисперсности наномодифицированного цементного камня при продолжительности его твердения до одного года..... 67

Отченашенко А.И., Корнеева В.В., Букиша М.С.

Обзор современных методов лечения периимплантита с использованием имплантов, имеющих антимикробную модификацию поверхности..... 80

ПЕРСОНАЛИИ

Артамонова О.В., Мищенко В.Я., Панфилов Д.В., Проскурин Д.К., Рудаков О.Б., Юмашева Е.И.

К Юбилею Сергея Викторовича Федосова..... 95

ХИМИЯ

УДК 543.054

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК
С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОТПЕЧАТКАМИ КОНСЕРВАНТОВ**

*Ву Хоанг Иен^{1,2}, А.А. Косинков¹, А.Г. Данковцева¹, А.Н. Зяблов^{*1}*

¹*Воронежский государственный университет,
Российская Федерация, 394018, г. Воронеж, Университетская пл., 1*

²*Пищевой Промышленный Университет Хошимина,
Вьетнам, 72009, г. Хошимин, Ле Чонг Тан, 140*

**Адрес для переписки: Зяблов Александр Николаевич,*

E-mail: alex-n-z@yandex.ru

В данной работе исследованы некоторые свойства полимерных пленок с молекулярным отпечатками консервантов (ПМО-консервантов) на основе полиимида, полученных методом нековалентного импринтинга. С помощью сканирующей силовой микроскопии (ССМ) исследовали морфологию поверхности полимерных пленок. Установлено, что пленка чистого полиимида, полученного при нанесении предполимеризационной смеси методом штампования, обладает однородной поверхностью (содержит 9.55 % пор радиусом до 1 нм и 88.94 % до 10 нм). В процессе синтеза ПМО-консервантов происходит перестройка структуры образующихся полимеров. На это указывает изменение количества пор на поверхности ПМО: снижение количества микропор и увеличение количества мезопор. Также проведена оценка стабильности пленок ПМО-консервантов на поверхности пьезосенсора. Сравнение изменения массы полимерных пленок после каждого цикла сорбции/десорбции показало, что потеря массы пленки после третьего цикла сорбции/десорбции составляет 0.56 % для полимерной пленки с молекулярным отпечатком бензоата натрия (ПМО-Е211) и 1.62 % для полимерной пленки с молекулярным отпечатком сорбата калия (ПМО-Е202), что является не-

значительным. Таким образом, установлена возможность создания стабильности пленок ПМО на основе полиимида в качестве селективного покрытия пьезосенсоров.

Ключевые слова: ПМО, консерванты, сорбат калия, бензоат натрия, полиимид, морфология, ССМ

STUDY OF THE PROPERTIES OF POLYMER FILMS WITH MOLECULAR IMPRINTS OF PRESERVATIVES

Vu Hoang Yen^{1,2}, A.A. Kosinkov¹, A.G. Dankovtseva¹, A.N. Zyablov^{1}*

¹Voronezh State University,

Russian Federation, 394018, Voronezh, Universitetskaya sq., 1

²Ho Chi Minh City University of Food Industry,

Vietnam, 72009, Ho Chi Minh City, Le Trong Tan, 140

** Correspondence address: Zyablov Alexander Nikolaevich,*

E-mail: alex-n-z@yandex.ru

In this work, some properties of polymer films with molecular imprints of preservatives (MIP-preservatives) based on polyimides obtained by noncovalent imprinting were studied. The surface morphology of the polymer films was analyzed using scanning force microscopy (SFM). It was found that the pure polyimide film prepared by application of the pre-polymerization mixture by stamping, has a homogeneous surface (containing 9.55 % pore of radius less than 1 nm and 88.94 % pore of radius less than 10 nm). In process synthesis of MIP-preservatives, the structure of MIP is rearranged. This is indicated by changes in the number of pores on the MIP surface: a decrease in the number of micropores and an increase in the number of mesopores. The stability of the MIP-preservative films on the piezosensor surface was also evaluated. Comparison of changes in the mass of polymer films after each cycle of sorption/desorption showed that the loss of film mass after the third cycle of sorption/desorption is 0.56 % for a polymer film with molecular imprint of sodium benzoate (MIP-E211) and 1.62 % for a polymer film with molecular imprint of potassium sorbate (MIP-E202). This loss of mass is considered negligible. Thus, the possibility of creating the stability of polyimide-based MIP films as a selective coating of piezosensors has been established.

Keywords: MIP, preservatives, potassium sorbate, sodium benzoate, polyimide, morphology, SFM

Введение. Высокая чувствительность и селективность являются наиболее важными характеристиками, которые необходимо учитывать при разработке химического или биохимического сенсора. Для достижения этих целей, особое внимание уделяется полимерам с молекулярными отпечатками (ПМО). ПМО - это полимеры, в своих структурах содержащие полости, называемые сайтами распознавания, которые избирательно связывают целевые молекулы-темплаты [1, 2].

ПМО обладают такими преимуществами, как возможность длительного многократного использования, высокая стабильность, что позволяет их использовать в агрессивных средах и др. [3]. ПМО широко используются в твердофазной экстракции, хроматографии, создании сенсоров и т.д. [4-7]. Одними из перспективных селективных материалов для синтеза ПМО являются полиимиды, которые обладают высокой термостойкостью и механической прочностью. Их синтезируют полимеризацией ароматических тетракарбоновых кислот и ароматических диаминов [8, 9].

Современные теоретические и экспериментальные знания открывают возможность разработки сенсорных систем на основе ПМО для решения широкого круга задач в области науки и техники, включая химический анализ и методы разделения и концентрирования веществ [10].

Хотя ПМО потенциально очень привлекательны в качестве распознающих элементов в химических сенсорах, в частности пьезосенсорах, основным препятствием для их широкого применения является неоднородность толщины пленки ПМО и нестабильность пленки на поверхности электрода пьезосенсора. Это влияет на распознавание и селективность целевых молекул-темплатов при проведении анализа. Поэтому целью работы было изучение процесса синтеза полимеров с молекулярными отпечатками бензоата натрия (E 211) и сорбата калия (E 202) на основе полиимида, исследование поверхностных свойств полимерных пленок и их стабильности на поверхности пьезосенсора.

Экспериментальная часть

Для синтеза ПМО использовали следующие реактивы: в качестве шаблонов применяли консерванты бензоат натрия (E211) и сорбат калия (E202) (производства «Ningbo Wanglong Tech», Китай); ПМО получали на основе сополимера диангирида 1, 2, 4, 5 - бензолтетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом (ОАО МИПП НПО «Пластик», г. Москва) в N,N-диметилформамиде [11].

В качестве сенсора использовали пьезоэлектрические кварцевые резонаторы АТ-среза с серебряными электродами диаметром 5 мм (производство ОАО «Пьезокварц», Москва) с номинальной резонансной частотой 4.607 МГц [12-15]. Для измерения аналитического сигнала использовали оригинальную установку, состоящую из пьезосенсора, портативного генератора и USB-частотомера MP732 [12-15].

Исследование характеристики пленок ПМО проводили методом сканирующей силовой микроскопии (сканирующий зондовый микроскоп Solver P47-PRO ЗАО «Нанотехнология-МДТ», Россия). Сканирование проб осуществляли в полуконтактном режиме зондом NSG03 длиной 150 ± 10 мкм, жесткость 1.74 Н/м. Для обработки результатов использовали программу Фемто Скан-001 [16].

Для синтеза полимерных пленок с молекулярными отпечатками консервантов, сначала готовили полимеризационную смесь и водно-спиртовой раствор консервантов; затем наносили смесь на поверхность пьезосенсора методом штампования и осуществляли процесс термоимидизации при 80°C в течение часа и при 180°C в течение 30 минут [11, 13-15]. Следующий этап полимерные пленки охлаждали и помещали на 24 часа в дистиллированную воду для удаления темплата. В тех же условиях, но без добавления темплата был получен чистый полиимид - полимер сравнения (ПС) [11, 13-15].

Массы полимерных пленок (Δm , мкг) рассчитывали по управлению Зауэрбрея [17]:

$$\Delta f = -2.3 \cdot 10^{-6} \cdot f_0^2 \cdot \frac{\Delta m}{S}$$

где Δf – сдвиг частоты (Гц), f_0 – резонансная частота пьезокристалла (Гц), S – площадь кристалла ($S = 0.196 \text{ см}^2$).

Результаты и их обсуждение

В данной работе получены пленки ПМО-консервантов и чистого полиимида. Полимеры с молекулярными отпечатками консервантов (Е 211 и Е 202) получают в результате сополимеризации функционального и сшивающего мономеров в присутствии молекул-темплатов в соотношении предполимеризационной смеси – темплата ППС-Т = 1:1 методом нековалентного импринтинга.

В ходе работы предполимеризационную смесь наносили на поверхности электрода пьезосенсора методом штампования. ССМ-изображения поверхности пленки чистого полиимида представлены на рис. 1. Из полученного ССМ-изображения поверхности пленки видно, что пленка чистого полиимида обладает равномерной поверхностью с небольшим перепадом высот от 1.4 до 2.6 нм, при этом содержит 9.55 % пор радиусом до 1 нм и 88.94 % до 10 нм (рис. 2), что свидетельствует о хорошей морфологии поверхности.

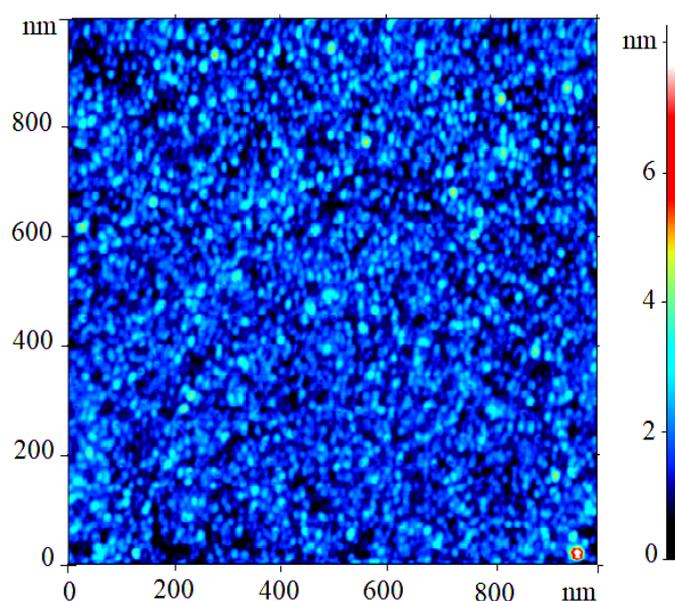


Рис. 1. ССМ-изображения поверхности пленки пьезосенсора, модифицированного полиимида

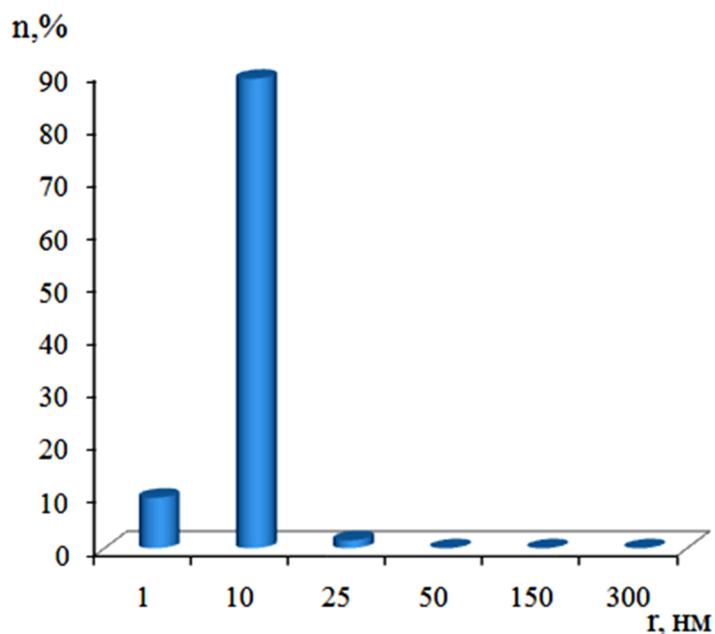


Рис. 2. Содержание пор (%) в пленке полиимида

На рис. 3 приведены сравнение количества пор (%) в полимерных пленках. Из полученных результатов показано, что в результате синтеза ПМО-консервантов наблюдалось изменение количества пор полимеров ПМО-Е 211 и ПМО-Е 202. Пленка чистого полиимида содержит 88.94 % микропор, но в ПМО-консервантов количество микропор снижается до 56.52 % для ПМО-Е 211 и 77.16 % для ПМО-Е 202, и также количество мезопор увеличивается с 1.51 % до 22.83 % и 13.30 % соответственно. Это связано с перестройкой структуры ПМО-консервантов при синтезе ПМО.

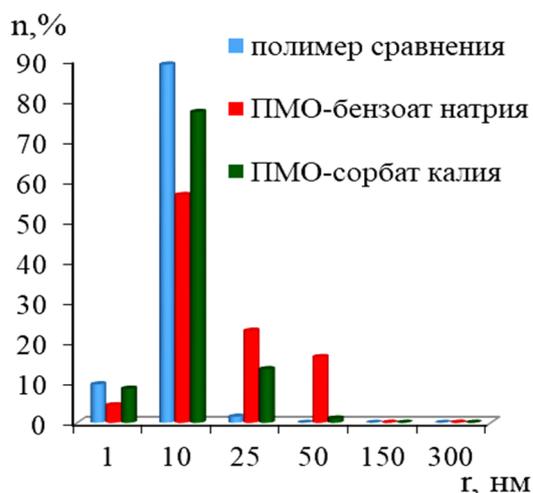


Рис. 3. Сравнение количества пор (%) в полимерных пленках

Далее проводились исследования стабильности пленок ПМО-консервантов после трех циклов сорбции / десорбции консерванта. Для этого измеряли аналитический сигнал пьезосенсора после каждого цикла сорбции / десорбции консерванта. Рассчитанные значения массы полимерных пленок представлены в таблице.

Изменение массы полимерных пленок после 3 циклов сорбции / десорбции консерванта

Пленка	m_0 , мкг	m_1 , мкг	m_2 , мкг	m_3 , мкг	Δm_1 , мкг	Δm_2 , мкг	Δm_3 , мкг	Отношение $\Delta m_3/m_0$, %
ПМО-Е211	21.58	21.53	21.50	21.46	0.05	0.08	0.12	0.56
ПМО-Е202	22.83	22.70	22.62	22.46	0.13	0.21	0.37	1.62

* Примечание: m_0 – масса ПМО после удаления молекулы-темплата; m_1 , m_2 , m_3 – соответственно масса ПМО после первого, второго, третьего цикла сорбции/десорбции консерванта; Δm_1 , Δm_2 , Δm_3 – соответственно изменение массы полимерных пленок после первого, второго, третьего цикла сорбции/десорбции консерванта.

Из полученных результатов следует, что происходит снижение массы пленки ПМО-консервантов. Пореря массы в процентах после трех циклов адсорбции/десорбции составила 0.56 % для пленки ПМО-Е 211 и 1.62 % для пленки ПМО-Е202, что свидетельствует о стабильности морфологии поверхности пленки (масса пленки, оставшейся после трех циклов адсорбции/десорбции, составила более 98 %).

Заключение. Применение способа нанесения штампования на поверхности электрода пьезосенсора приводит к получению пленки чистого полиимида с более равномерной морфологией поверхности. Это дает возможность использовать ПМО в качестве селективных материалов сенсоров.

Эксперименты проводились с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета.

Список литературы

1. Belbruno J.J. Molecularly Imprinted Polymers // *Chemical Reviews*. 2019. Vol. 119. № 1. P. 94-119.
2. Пресняков К.Ю., Пиденко П.С., Пиденко С.А., Бирюков И.Р., Бурмистрова Н.А. Полианилин в молекулярном импринтинге: синтез, свойства, применение. Обзор // *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология*. 2022. Т. 22 (2). С. 142-149.
3. Beyazit S., Bui B.T.S., Haupt K., Gonzato C. Molecularly imprinted polymer nanomaterials and nanocomposites by controlled/living radical polymerization // *Progress in Polymer Science*. 2016. Vol. 62. P. 1-21.
4. Speltini A., Scalabrini A., Maraschi F., Sturini M., Profumo A. Newest applications of molecularly imprinted polymers for extraction of contaminants from environmental and food matrices: A review // *Analytica Chimica Acta*. 2017. Vol. 974. P. 1-26.
5. Díaz-Díaz G., Diñeiro Y., Menéndez M.I., Blanco-López M.C., Lobo-Castañón M.J., Miranda-Ordieres A.J., Tuñón-Blanco P. Molecularly imprinted catalytic polymers with biomimetic chloroperoxidase activity // *Polymer*. 2011. Vol. 52. P. 468-2473.
6. Gui R., Jin H., Guo H., Wang Z. Recent advances and future prospects in molecularly imprinted polymers-based electrochemical biosensors // *Biosensors and Bioelectronics*. 2018. Vol. 100. P. 56-70.
7. Uzun L, Turner A.P. Molecularly-imprinted polymer sensors: realising their potential // *Biosens Bioelectron*. 2016. Vol. 76. P. 131-144.
8. Бессонов М. И. Полиимиды – новый класс термостойких полимеров // Ленинград: Наука, 1983. 328 с.
9. Дмитриенко Е.В., Пышная И.А., Мартьянов О.Н. Молекулярно-импринтированные полимеры для биомедицинских и биотехнологических применений // *Успехи химии*. 2016. Т. 85. № 5. С. 513-536.

10. Schirhagl R. Bioapplications for molecularly imprinted polymers // Analytical Chemistry. 2014. Vol. 86. № 1. P. 250-261.
11. Пат. 137946 РФ, МПК H01L41/08. Пьезоэлектрический сенсор на основе молекулярно-импринтированного полимера для определения олеиновой кислоты / Зяблов А.Н., Дуванова О.В. [и др.]. № 2013144500/28; заявл. 03.10.2013; опубл. 27.02.2014. Бюл. № 6. 6 с.
12. Пат. 2282185 Российская Федерация, МПК G01N 31/00 G01N 27/00 C07C 229/08. Способ определения глицина в водных растворах / Калач А. В. [и др.]; заявитель и патентообладатель Воронежская гостехнологическая академия. № 2005121883/04; заявл. 11.07.2005; опубл. 20.08.2006, Бюл № 23. 6 с.
13. Хальзова С.А., Кривоносова Д.А., Зяблов А.Н., Дуванова О.В. Определение синтетических красителей E 102, E 110, E 122 и E 124 в безалкогольных напитках модифицированными пьезосенсорами // Аналитика и контроль. 2017. Т. 21. № 2. С.85-92.
14. Као Ньят Линь, Дуванова О.В., Никитина С.Ю., Зяблов А.Н., Применение пьезосенсоров для определения карбоновых кислот в промежуточных продуктах производства пищевого этанола // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 4. С. 11-16.
15. Меренкова А.А., Жужукин К.В., Зяблов А.Н., Бельчинская Л.И. Определение формальдегида в производственных растворах пьезоэлектрическими сенсорами // Аналитика и контроль. 2021. Т. 25. № 2. С. 140-145.
16. Scanning Probe Microscopy Image Processing Software «Femto Scan Online». M. Advanced Technologies Center. spm@nanoscopy.org.
17. Eliezer Gileadi. Physical Electrochemistry: Fundamentals, Techniques and Applications // Wiley-VCH, 2011. 394 p.

References

1. Belbruno J.J. Molecularly Imprinted Polymers // Chemical Reviews. 2019, Vol. 119, no. 1. P. 94-119.

2. Presnyakov K.Y., Pidenko P.S., Pidenko S.A., Biryukov I.R., Burmistrova N.A. Molecularly imprinted polyaniline: Synthesis, properties, application. A review // *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology.* 2022. Vol. 22 (2). P. 142-149.
3. Beyazit S., Bui B.T.S., Haupt K., Gonzato C. Molecularly imprinted polymer nanomaterials and nanocomposites by controlled/living radical polymerization // *Progress in Polymer Science.* 2016. Vol. 62. P. 1-21.
4. Speltini A., Scalabrini A., Maraschi F., Sturini M., Profumo A. Newest applications of molecularly imprinted polymers for extraction of contaminants from environmental and food matrices: A review // *Analytica Chimica Acta.* 2017. Vol. 974. P. 1-26.
5. Díaz-Díaz G., Diñeiro Y., Menéndez M.I., Blanco-López M.C., Lobo-Castañón M.J., Miranda-Ordieres A.J., Tuñón-Blanco P. Molecularly imprinted catalytic polymers with biomimetic chloroperoxidase activity // *Polymer.* 2011. Vol. 52. P. 468-2473.
6. Gui R., Jin H., Guo H., Wang Z. Recent advances and future prospects in molecularly imprinted polymers-based electrochemical biosensors // *Biosensors and Bioelectronics.* 2018. Vol. 100. P. 56-70.
7. Uzun L, Turner A.P. Molecularly-imprinted polymer sensors: realising their potential // *Biosens Bioelectron.* 2016. Vol. 76. P. 131-144.
8. Bessonov M.I. Polyimides – a new class of heat-resistant polymers. Leningrad: Nauka, 1983. 328 p.
9. Dmitrienko E.V., Pyshnaya I.A., Martyanov O.N. Molecularly imprinted polymers for biomedical and biotechnological applications // *Russian Chemical Reviews.* 2016. Vol. 85. № 5. P. 513-536.
10. Schirhagl R. Bioapplications for molecularly imprinted polymers // *Analytical Chemistry.* 2014. Vol. 86. № 1. P. 250-261.
11. Zyablov A.N., Duvanova O.V., Volodina L.B., Selemenev V.F., Diakonova O.V. Piezoelectric sensor based on molecular imprinted polymer for determination of oleic acid. Patent RF. № 137946, 2014.

12. Kalach A.V., Shulgin V.A., Selemenev V.F., Sitnikov A.I., Zyablov A.N. Method for determination of glycine in aqueous solutions. Patent RF. № 2282185, 2006.
13. Khalzova S.A., Krivonosova D.A., Zyablov A.N., Duvanova O.V. Determination of E102, E110, E122, E124 synthetic dyes in soft drinks by modified piezosensors // *Analitics and control*. 2017. Vol. 21. № 2. P. 85-92.
14. Cao Nhat Linh, Duvanova O.V., Nikitina S.Yu., Zyablov A.N. The use of piezosensors for determination of carboxylic acids in the intermediate products of edible ethanol production // *Industrial laboratory. Diagnostics of materials*. 2019. Vol. 85. № 4. P. 11-16.
15. Merenkova A.A., Zhuzhukin K.V., Zyablov A.N., Belchinskaya L.I. Determination of formaldehyde in production solutions using the piezoelectric sensors // *Analitics and control*. 2021. Vol. 25. № 2. P. 140-145.
16. Scanning Probe Microscopy Image Processing Software «FemtoScan Online». M. Advanced Technologies Center. spm@nanoscopy.org.
17. Eliezer Gileadi. *Physical Electrochemistry: Fundamentals, Techniques and Applications* // Wiley-VCH, 2011. 394 p.

Ву Хоанг Иен – аспирант кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета – преподаватель кафедры Менеджмента качества и безопасности пищевых продуктов Хошиминского пищевого промышленного университета

Косинков Александр Александрович – студент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета

Данковцева Анастасия Геннадьевна – магистрант кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета

Зяблов Александр Николаевич – д-р хим. наук, профессор кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета

**ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ
КИСЛОТ ПОСЛЕ СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ
ПОЛИМЕРОМ НА ОСНОВЕ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА**

А.Г. Саввина, А.А. Кушнир, П.Т. Суханов, А.С. Губин*

*Воронежский государственный университет инженерных технологий,
Российская Федерация, 394036, Воронеж, просп. Революции, 19*

**Адрес для переписки: Суханов Павел Тихонович, E-mail: pavel.suhanov@mail.ru*

Хроматография в тонком слое применена для анализа концентратов бензойной, салициловой и 2-хлорбензойной кислот из водных растворов. Выбраны условия десорбции (элюент – этиловый спирт, объем – 2 мл) после предварительного сорбционного концентрирования полимерным сорбентом на основе N-винилпирролидона (рН 3, соотношение водно-солевой раствор - сорбент 100:1, время перемешивания – 50 мин). Обоснованы подвижные фазы (этанол-толуол-муравьиная кислота), обеспечивающие селективное разделение аналитов. Изображение обрабатывали программами «Corel DRAW Graphics Suite X6» и «Sorbfil TLC». Разработанный способ анализа рекомендуется для определения ароматических кислот в водных средах и пищевых продуктах.

Ключевые слова: ароматические кислоты, определение, тонкослойная хроматография, бензойная кислота, салициловая кислота, 2-хлорбензойная кислота, концентрирование

**CHROMATOGRAPHIC DETERMINATION OF AROMATIC ACIDS
AFTER SORPTION PRECONCENTRATION USING AN
N-VINYLPYRROLIDONE-BASED POLYMER**

A.G. Savvina, A.A. Kushnir, P.T. Sukhanov, A.S. Gubin*

**Address for correspondence: Sukhanov Pavel Tikhonovich,*

E-mail: pavel.suhanov@mail.ru

Chromatography in a thin layer is used for the analysis of concentrates of benzoic, salicylic and 2-chlorobenzoic acids from aqueous solutions. Desorption conditions were selected (eluent – ethyl alcohol, volume – 2 ml) after pre-sorption concentration with a polymer sorbent based on N-vinylpyrrolidone (pH 3, water-salt solution – sorbent ratio 100: 1, mixing time - 50 min). Mobile phases (ethanol-toluene-formic acid) providing selective separation of analytes are substantiated. The image was processed by the programs «CorelDRAW Graphics Suite X6» and «Sorbfil TLC». The developed method of analysis is recommended for the determination of aromatic acids in aqueous media and food products.

***Keywords:** aromatic acids, determination, thin-layer chromatography, benzoic acid, salicylic acid, 2-chlorobenzoic acid, concentration*

Введение. Ароматические кислоты (**АК**) как консерванты применяются при производстве пищевых продуктов, для изготовления антисептических и фунгицидных средств в медицине, при синтезе бензоатных пластификаторов (гликоль-, диэтиленгликоль- и триэтиленгликолевые эфиры), красителей (кубовый красный), душистых веществ (сложные эфиры салициловой кислоты), а также фармацевтических препаратов (аспирина, лопилина, фенамифурила, салициламида, лоспирина, дифлунисала и бенорилата) [1-4].

В качестве химических консервантов пищевых продуктов разрешены малотоксичные сорбиновая, бензойная (**БК**), салициловая (**СК**) и дегидрацетовая кислоты, а также эфиры галловой кислоты, но, в то же время, их избыточные количества могут привести к токсичности пищи, аллергическим реакциям, а также к дисбалансу активных веществ в организме [5].

СК и БК являются важными компонентами в косметических средствах, продуктах по уходу за кожей и присутствуют в водных средах соответствующих производств [6].

СК и БК в пищевых, фармацевтических продуктах, сточных водах присутствуют на уровне микроконцентраций. Для их надежного определения в разных средах необходимо концентрирование. Наиболее востребованным и эффективным методом является сорбционное (экстракционное) концентрирование с применением в качестве сорбентов активных углей, природных материалов (глин) и полимерных материалов[5].

Определение аминобензойных кислот, в том числе СК и 2-хлорбензойной кислот (**ХБ**), в сточных водах предприятий по производству косметических средств, включает пробоподготовку с применением фор-колонки с обращенными фазами Guard-РАКС₁₈ или экстракцию серной кислотой [7] для отделения определяемых аналитов от липофильных веществ (ланолин, гликоли, глицерин, триэтанолламин). Элюат анализируют методом ВЭЖХ с обращенными фазами на хроматографе «Вариан» с УФ-детектором, колонка – Лихросорбом С₁₈ (250×4,6 мм, диаметр частиц – 10 мкм), температура колонки 30°С.

Определение БК в сточных водах проводят методом ОФ-ВЭЖХ с применением колонок Zorbax С₁₈, RP₈, RP₁₈, TSK ODS 80 ТМ, предварительно проводят концентрирование методами жидкостной или твердофазной экстракции [8]. Тонкослойную хроматографию (**ТСХ**) БК проводят в слоях силикагеля, полиамида, целлюлозы, а также на смесях силикагеля с кизельгуром, полиамидом и других сорбентах, часто содержащих флуоресцентный индикатор УФ-254. Вследствие интенсивного поглощения БК в УФ-области на ярко флуоресцирующем фоне четко видно темное пятно БК. Разработан способ полуколичественного определения БК, где в качестве проявляющего реагента применен пирогаллол А и фотосенсибилизатор трис-(2,2'-бипиридилат) рутения [9].

В соках и напитках БК определяют методом ТСХ, предварительно проводя жидкостную экстракцию этилацетатом. Обнаружить БК на хроматографической пластинке можно также по реакции с пероксидом водорода и хлоридом железа [10].

Цель работы состоит в разработке способа определения БК, СК и ХБ методом ТСХ после предварительного концентрирования полимерным сорбентом.

Экспериментальная часть

При проведении эксперимента применяли БК, СК, ХБ, растворители для хроматографии квалификации х.ч. (Вектон, РФ). Для анализа концентратов методом ТСХ применяли пластины Sorbfil (Краснодар, Россия), хроматографирование проводили в стеклянных камерах размером 20×20×10 см.

Хроматограммы расшифровывали с применением программы Sorbfil TLC (определяли количественные характеристики, приведенные в уравнениях 1 и 2). После ввода данных в программу получали изображение хроматографических пятен при помощи планшетного сканера Epson Perfection V200 Photo с разрешением 4800×9600 dpi (более 200 dpi) и затем обрабатывали их при помощи программы Corel DRAW Graphics Suite X6 (64-Bit), которая определяет отклонение интенсивности окраски пятен (S) в треке от яркости фона пластины.

Для сорбции аналитов применяли сшитый полимер, полученный радикальной сополимеризацией в растворе функционального мономера (N-винилпирролидон, ФМ) и сшивающего агента (этиленгликольдиметакрилат, СА), который ранее применен для извлечения нитрофенолов и хлорфенолов из водных сред [11-13].

Хроматографические определения проводили следующим образом: в камеру помещали подвижную фазу (ПФ), плотно закрывали и оставляли на 30 мин для насыщения парами растворителей. Пластины Sorbfil предварительно активировали в концентрированном растворе NH_4OH и сушили при 100 ± 5 °С. Активированные пластины хранили над слоем силикагеля.

Микрошприцем отбирали 0,01 см³ элюента (концентрата), наносили на линию старта, пластину подсушивали на воздухе, затем помещали в камеру и хроматографировали в течение 40 мин. После достижения ПФ линии финиша пластину извлекали и сушили на воздухе.

АК идентифицировали по окраске и коэффициенту подвижности (R_f), рассчитанному по уравнению (1):

$$R_f = \ell/L, \quad (1)$$

где ℓ и L – фронты смещения пятна идентифицируемой ароматической кислоты и растворителя.

Для оценки селективности разделения двух АК кислот рассчитывали коэффициент разделения $\alpha(2)$:

$$\alpha = \ell_1 / \ell_2, \quad (2)$$

где ℓ_1 и ℓ_2 – расстояние между соседними пятнами.

Элюенты готовили непосредственно перед проведением процедуры разделения, смешиванием необходимых объемов растворителей.

Полученные после высушивания пластины сканировали на планшетном сканере, дальнейшую обработку проводили программами «Corel DRAW Graphics Suite X6» и «Sorbfil TLC».

Результаты и их обсуждение

Нами при сорбции БК, СК, ХБ установлены время достижения сорбционного равновесия (60 мин), pH среды (3), масса сорбента (50 мг) и объем раствора (10 мл), при которых степень извлечения аналитов составляет 97-99 % и обеспечивается 100-кратное концентрирование [14].

Таблица 1

Влияние природы элюента на степень десорбции аналитов (R_d , %)

Аналиты	Элюент		
	0,1 моль/дм ³ раствор NaOH	Этиловый спирт	Ацетонитрил
БК	74	97 (1,7)*	65
СК	73	96 (2,0)*	68
ХБ	72	98 (1,9)*	71

Примечание: * в скобках указан объем элюента (V , мл)

Для повышения чувствительности селективного определения необходимо выбрать условия, обеспечивающие количественную десорбцию минимальным объемом элюента. Степень десорбции (R_d) зависит от природы растворителя, взятого для элюирования аналитов с полимерного сорбента. В качестве элюентов применяли ацетонитрил, этиловый спирт (ЭТ) и 0,1 моль/дм³ раствор гид-

роксида натрия, которые наиболее часто используются для этих целей в анализе. Установлено, что степень десорбции значительно ниже при элюировании ацетонитрилом и гидроксидом натрия (табл. 1).

По результатам сорбционного концентрирования предложена схема анализа, включающая сорбцию аналитов полимерным сорбентом, получение концентрата после десорбции ЭТ и последующий анализ концентратометодом восходящей хроматографии в тонком слое (ТСХ).

Выбор ПФ проводили по алгоритму, подробно представленному в работе [14]. Первоначально выбирали состав ПФ (путем варьирования нескольких растворителей, обеспечивающих наилучшую селективность разделения смеси); затем устанавливали ее количественный состав, обеспечивающий селективное разделение аналитов.

Исследовали влияние следующих растворителей на селективность разделения АК (в скобках – группа растворителя по Снайдеру): *n*-гексан (I), муравьиная кислота и этанол (II), диметилформамид (III), дихлорметан (V), ацетон (VI), толуол (VII), хлороформ (VIII).

Для оценки селективности разделения двух соседних пятен (ХБ – СК, СК – БК, ХБ – БК) применяли коэффициент разделения α . При этом, если $\alpha = 1$, компоненты не разделяются (знак «–» в табл. 2).

Таблица 2

Селективность разделения двух пятен АК индивидуальными растворителями

Аналиты	Растворители							
	Г	МК	ЭТ	ДМФ	ДХМ	АЦ	ТЛ	ХФ
ХБ-СК	–	+	+	+	–	+	+	–
ХБ-БК	–	+	–	–	+	–	–	+
СК-БК	–	–	+	–	–	–	+	–

Примечание: Г - гексан, МК - муравьиная кислота, ЭТ - этанол, ДМФ - диметилформамид, ДХМ - дихлорметан, АЦ - ацетон, ТЛ - толуол, ХФ – хлороформ.

Наибольшая селективность разделения БК, СК и ХБ достигается при применении индивидуальных растворителей – ТЛ, ЭТ и МК (табл. 3). При изменении объемной доли толуола в ПФ возможно регулирование элюирующей силы ЭТ и МК. Составы изученных ПФ приведены в табл. 3.

Таблица 3

Составы изученных ПФ (объемная доля)

Номер ПФ	Толуол	Этанол	Муравьиная кислота
1	0,75	0,20	0,05
2	0,70	0,20	0,10
3	0,85	0,05	0,10
4	0,60	0,20	0,20
5	0,70	0,20	0,10
6	0,80	0,10	0,10
7	0,90	0,05	0,05

Для изучения влияния состава многокомпонентной ПФ на селективность разделения аналитов получены хроматограммы с ПФ, представленными в табл. 4.

Таблица 4

Коэффициенты подвижности ароматических кислот при применении подвижных фаз различного состава

Аналит	Номер подвижной фазы						
	1	2	3	4	5	6	7
БК	0,55	0,51	0,56	0,44	0,49	0,57	0,50
СК	0,41	0,49	0,51	0,34	0,44	0,51	0,57
ХБ	0,24	0,28	0,30	0,28	0,35	0,32	0,27

Примечание: состав подвижных фаз указан в табл.3

Разделение двух соседних пятен на хроматограмме оценивали по критерию разрешающей способности (R_s):

$$R_s = Z (R_f^n - R_f^{n-1}) / 0.5 (z_n + z_{n-1}),$$

где R_f^n , R_f^{n-1} – коэффициенты подвижности двух соседних пятен; Z – расстояние от линии старта до линии финиша; z_n , z_{n-1} – длина пятен в направлении элюирования. Максимальное значение R_s (табл. 5) установлено для ПФ 1 и 4. С учетом

полного разрешения двух зон ($R_s \geq 1,5$) ПФ, обеспечивающей наибольшую селективность, выбрана смесь ТЛ-ЭТ-МК в соотношении 0,75:0,10:0,05 (об.) соответственно (подвижная фаза 1)

Таблица 5

Критерий разрешающей способности для бензойной и салициловой кислот (R_s)

Критерий	Номер подвижной фазы (из табл. 3)						
	1	2	3	4	5	6	7
R_s	1,59	0,22	0,57	1,11	0,57	0,64	0,34

Содержание аналитов в пробе устанавливали по градуировочным графикам в координатах концентрация вещества (x , мг/см³) – интенсивность окраски пятен (y).

Градуировочные графики описываются уравнениями:

$$y = 2,6 \cdot 10^3 x + 94 \text{ (БК)},$$

$$y = 1,6 \cdot 10^3 x + 89 \text{ (СК)},$$

$$y = 2,2 \cdot 10^3 x + 127 \text{ (ХБ)}.$$

Способ сорбционно-хроматографического определения БК, СК и ХБ

На дно хроматографической камеры помещали ПФ (ТЛ-ЭТ-МК), закрывали и выдерживали 30 мин, помещали нижний край хроматографической пластины.

Водные пробы, содержащие АК, подкисляли HCl до pH 3, добавляли кристаллический сульфат аммония до получения раствора с концентрацией 0.5 моль/дм³, добавляли сорбент (соотношение водно-солевой раствор - сорбент 100:1), перемешивали 50 мин, фильтрованием отделяли полимер с сорбатом от водной фазы. Фильтрат промывали 2 мл этанола.

На расстоянии 10 мм друг от друга (во избежание краевого эффекта) на стартовую линию наносили по 0,01 см³ растворов веществ-свидетелей (БК, СК, ХБ) и концентрат. Пластины помещали в камеру для хроматографирования. По-

сле достижения ПФ линии финиша пластину извлекали из камеры и сушили в вытяжном шкафу. Хроматограмму проявляли УФ-излучением.

Правильность способа определения АК оценивали на примере анализа проб водопроводной воды методом «введено-найдено» (табл. 6).

Таблица 6

Определение ароматических кислот в концентратах из модельных растворов, приготовленных в водопроводной воде ($n=3$, $P=0,95$)

Аналит	Введено, мкг/см ³	Найдено, мкг/см ³	δ_c , %
БК	2,00	1,78±0,19	11,0
СК	3,50	3,19±0,18	8,5
ХБ	3,00	2,60±0,12	13,3

Заключение. Предложен простой, не требующий дорогостоящего оборудования, способ селективного определения БК, СК и ХБ методом тонкослойной хроматографии с предварительным концентрированием аналитов полимерным сорбентом и последующей десорбцией этиловым спиртом. Способ может применяться при определении в водных средах и пищевых продуктах ароматических кислот.

Список литературы

1. Griffiths W. Model prescribing information drugs used in skin diseases // Clin. Exp. Dermatol. 1999. V. 24. P. 1-132.
2. Nettis E., Colanardi M.C., Ferrannini A., Tursi A. Sodium benzoate-induced repeated episodes of acute urticaria/angio-oedema: randomized controlled trial // Br. J. Dermatol. 2004. V. 151. P. 898-902.
3. Huang J., Wang G., Huang K. Enhanced adsorption of salicylic acid onto a β -naphthol-modified hyper-cross-linked poly(styrene-co-divinylbenzene) resin from aqueous solution // Chem.Engin. J. 2011. V. 168. N 2. P. 715-721.

4. Yang J., Feng L., Wang J.-X. Preparation of phosphorus based hyper cross-linked polymers and adsorption of salicylic acid from aqueous solution // *J. Mol. Struct.* 2020. V. 1221. Article number 128804.

5. Суханов П.Т., Савина А.Г., Кушнир А.А., Полуженкова Е.В. Концентрирование и определение бензойной и салициловой кислот в водных средах и продуктах питания // *Аналитика и контроль.* 2018. Т. 22. № 2. С. 92-117.

6. Chin Ting H., Warsi Khan H., Vijaya Bhaskar Reddy A., Goto M., Moniruzzaman M. Extraction of salicylic acid from wastewater using ionic liquid-based green emulsion liquid membrane: COSMO-RS prediction and experimental verification // *J. Mol. Liq.* 2022. V. 347. Article number 18280.

7. Chern J.M., Chien Y.W. Adsorption isotherms of benzoic acid onto activated carbon and breakthrough curves in fixed-bed columns // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001. V. 40. P. 3775-3780.

8. Wang Z.J., Song Z.H. Chemiluminescence determination of benzoic acid using a solid-phase verdigris reactor // *Chin. Chem. Lett.* 2003. V. 14. N. 3. P. 283-286.

9. Беляева Л.Ю., Прохорова А.Ф., Беклемишев М.К. Определение бензоат-иона методом бумажной хроматографии с детектированием по ингибирующему действию в реакции фотосенсибилизированного автоокисления пирогаллола А // *Журн. аналит. химии.* 2010. Т.65. № 1. С. 66-72.

10. Fent K., Weston A.A., Caminada D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals // *Aquat. Toxicol.* 2006. V. 76. P. 122-159.

11. Кушнир А.А., Чурилина Е.В., Суханов П.Т., Мастюкова Т.В., Шаталов Г.В. Термодинамика сорбции нитрофенолов из водных сред полимером на основе N-винилпирролидона // *Журн. общей химии.* 2013. Т. 83. № 11. С. 1835-1839.

12. Чурилина Е.В., Кушнир А.А., Суханов П.Т., Шаталов Г.В. Сорбционное концентрирование 4-нитрофенола полимерами на основе циклических N-виниламидов из водных сред // *Журн. аналит. химии.* 2015. Т. 70, № 2. С. 138-143.

13. Кушнир А.А., Суханов П.Т., Губин А.С. Сорбция карбарила, 2, 4-дихлорфеноксисукусной кислоты и их метаболитов полимерным сорбентом на основе N-винилпирролидона // Химическая технология. 2019. Т. 20. № 6. С. 247-251.

14. Кушнир А.А., Суханов П.Т., Саввина А.Г., Бондарева Л.П., Чурилина Е.В., Полуженкова Е.В., Шаталов Г.В. Сорбция ароматических кислот из водных растворов полимером на основе N-винилпирролидона // Журн. прикл. химии. 2016. Т. 89. № 6. С. 730-735.

15. Суханов П.Т., Кушнир А.А., Чурилина Е.В., Маслова Н.В., Шаталов Г.В. Хроматографическое определение нитрофенолов в водных средах после двухстадийного концентрирования с применением полимера на основе N-винилпирролидона // Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72. № 4. С. 389-393.

References

1. Griffiths W. Model prescribing information drugs used in skin diseases // Clin. Exp. Dermatol. 1999. V. 24. P. 1-132.

2. Nettis E., Colanardi M.C., Ferrannini A., Tursi A. Sodium benzoate-induced repeated episodes of acute urticaria/angio-oedema: randomized controlled trial // Br. J. Dermatol. 2004. V. 151. P. 898-902.

3. Huang J., Wang G., Huang K. Enhanced adsorption of salicylic acid onto a β -naphthol-modified hyper-cross-linked poly (styrene-co-divinylbenzene) resin from aqueous solution // Chem. Engin. J. 2011. V. 168. N 2. P. 715-721.

4. Yang J., Feng L., Wang J.-X. Preparation of phosphorus based hyper cross-linked polymers and adsorption of salicylic acid from aqueous solution // J. Mol. Struct. 2020. V. 1221. Articlenumber 128804.

5. Sukhanov P.T., Savina A.G., Kushnir A.A., Poluzhenkova E.V. Concentration and determination of benzoic and salicylic acids in aqueous media and food products // Analytics and control. 2018. V. 22. №. 2. P. 92-117 (in Russia).

6. Chin Ting H., Warsi Khan H., Vijaya Bhaskar Reddy A., Goto M., Moniruzzaman M. Extraction of salicylic acid from wastewater using ionic liquid-based green emulsion liquid membrane: COSMO-RS prediction and experimental verification // *J. Mol. Liq.* 2022. V. 347. Article number 18280.

7. Chern J.M., Chien Y.W. Adsorption isotherms of benzoic acid onto activated carbon and breakthrough curves in fixed-bed columns // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001. V. 40. P. 3775-3780.

8. Wang Z.J., Song Z.H. Chemiluminescence determination of benzoic acid using a solid-phase verdigris reactor // *Chin. Chem. Lett.* 2003. V.14. N. 3. P. 283-286.

9. Belyaeva L.Y., Prokhorova A.F. Beklemishev M.K. Determination of benzoate by paper chromatography with visualization due to its inhibitory activity in the reaction of the photosensitized autooxidation of pyrogallol A. // *J. Anal. Chem.* 2010. V. 65. P. 64-70.

10. Fent K., Weston A.A., Caminada D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals // *Aquat. Toxicol.* 2006. V. 76. P. 122-159.

11. Churilina E.V., Kushnir A.A., Sukhanov P.T., Mastjukova T.V., Zarytovskikh O.A., Shatalov G.V. Thermodynamics of nitrophenols sorption from aqueous media with N-vinylpyrrolidone-based polymer // *Russ. J. Gen. Chem.* 2013. V. 83. № 11. P. 2032-2036.

12. Churilina E.V., Kushnir A.A., Sukhanov P.T., Shatalov G.V. Adsorption preconcentration of 4-nitrophenol from aqueous solutions using polymers based on cyclic N-vinylamides // *J. Anal. Chem.* 2015. V. 70. № 2. P. 130-135.

13. Kushnir A.A., Sukhanov P.T., Gubin A.S. Sorption of carbaryl, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and their metabolites by a polymeric sorbent based on N-vinylpyrrolidone // *Chemical technology.* 2019. V. 20. No. 6. P. 247-251 (in Russia).

14. Kushnir A.A., Sukhanov P.T., Savvina A.G., Bondareva L.P., Churilina E.V., Poluzhenkova E.V., Shatalov G.V. Sorption of aromatic acids from aqueous solutions by polymer based on N-vinylpyrrolidone // *Rus. J. Appl. Chem.* 2016. V. 89. № 6. P. 891-896.

15. Sukhanov P.T., Kushnir A.A., Churilina E.V., Maslova N.V., Shatalov G.V. Chromatographic determination of nitrophenols in aqueous media after two-stage preconcentration using an N-vinylpyrrolidone-based polymer // J. Anal. Chem. 2017. V. 72. № 4. P. 468-472.

Саввина Анна Геннадьевна – преподаватель ЦК технологии ресторанного сервиса факультета среднего профессионального образования Воронежского государственного университета инженерных технологий

Кушнир Алексей Алексеевич – канд. хим. наук, доцент кафедры технологий органических соединений, переработки полимеров и техносферной безопасности Воронежского государственного университета инженерных технологий

Суханов Павел Тихонович – д-р хим. наук, профессор кафедры физической и аналитической химии Воронежского государственного университета инженерных технологий

Губин Александр Сергеевич – канд. хим. наук, доцент кафедры технологий органических соединений, переработки полимеров и техносферной безопасности Воронежского государственного университета инженерных технологий

УДК 543.635

ЭКСТРАКЦИЯ И РАЗДЕЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТРИПТОФАНА И ТРЕОНИНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

*Н.Я. Мокшина*¹, О.А. Пахомова², П.В. Иванчура²*

¹ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия

им. проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»,

Российская Федерация, 394064, г. Воронеж, ул. Старых Большевиков, 54а

²Елецкий государственный университет им. И.А. Бунина,

Российская Федерация, 399770, г. Елец, ул. Коммунаров, 28

**Адрес для переписки: Мокшина Надежда Яковлевна, E-mail: moksnad@mail.ru*

В работе представлены результаты экстракции и отдельного определения триптофана и треонина. В качестве экстрагента применен сополимер N-винилкапролактама с 1-винил-3,5-диметилпиразолом при соотношении мономеров 9:1. Установлены условия и закономерности межфазного распределения аминокислот, рассчитаны степени извлечения аналитов. Показана зависимость экстракционных характеристик аминокислот от их концентрации, содержания экстрагента в системе, соотношения объемов фаз, кратности экстракции. Для количественного определения содержания аминокислот в водной фазе после экстракции применен метод капиллярного электрофореза. Осуществлен выбор условий и режимов электрофоретического определения аминокислот, приведена электрофореграмма их смеси после экстракции.

Ключевые слова: треонин, триптофан, экстракция, полимер, электрофоретическое определение

EXTRACTION AND SEPARATE DETERMINATION OF TRYPTOFAN AND THREONINE IN AQUEOUS SOLUTION

¹*Air Force Academy named after professor N. E. Zhukovskiy and Y. A. Gagarin,
Russian Federation, 394064, Voronezh, ul. Starykh Bolshevikov, 54a*

²*Bunin Yelets State University,
Russian Federation, 399770, Yelets, ul. Kommunarov, 28*

**Corresponding author: Nadezhda Ya. Mokshina, E-mail: moksnad@mail.ru*

The paper presents the results of extraction and separate determination of tryptophan and threonine. The copolymer of N-vinylcaprolactam with 1-vinyl-3,5-dimethylpyrazole was used as an extractant at a monomer ratio of 9:1. The conditions and regularities of the interfacial distribution of amino acids have been established, and the recovery rates of analytes have been calculated. The dependence of the extraction characteristics of amino acids on their concentration, the content of the extractant in the system, the ratio of phase volumes is shown, and the frequency of extraction. Capillary electrophoresis was used to quantify the content of amino acids in the aqueous phase after extraction. The choice of conditions and modes for the electrophoretic determination of amino acids was made, and the electrophoregram of their mixture after extraction was given.

Keywords: *threonine, tryptophan, extraction, polymer, electrophoretic determination*

Введение. Жидкостная экстракция является одним из самых эффективных методов разделения и концентрирования многих биологически активных веществ, в том числе аминокислот, при их извлечении из водных сред и растительного сырья [1-3]. В ряде технологических процессов экстракция применяется в качестве пробоподготовки, а также на этапах входного контроля сырья и оценки качества готовой продукции. В последние десятилетия произошли значительные перемены в применяемых экстрагентах для извлечения аминокислот – на смену небезопасным органическим растворителям все чаще приходят экологически безопасные водорастворимые гомо- и сополимеры [4-6].

Наиболее эффективным для одновременного извлечения и определения аминокислот является сочетание экстракции и современных спектральных,

хроматографических или электрохимических способов количественного определения аналитов в объектах со сложной матрицей. Актуальной аналитической и биотехнологической задачей является разработка новых методик определения незаменимых аминокислот в пищевых и фармацевтических объектах, исключая применение вредных соединений и сложную пробоподготовку. Следует отметить, что улучшение качества питания с помощью биологически активных добавок способствует тому, что треонин улучшает усвоение триптофана, а добавка триптофана снижает степень усвоения треонина. Поэтому их одновременное определение в пищевой продукции и контроль ее качества позволяет устранять дисбаланс по аминокислотному составу пищи.

В связи с этим нами предлагается экстракционно-электрофоретическая методика определения триптофана и треонина в водной среде, включающая стадию экстракции аминокислот сополимером N-винилкапролактама с 1-винил-3,5-диметилпиразолом и электрофоретическое детектирование экстракта. Ранее сополимеры уже доказали свою эффективность в качестве экстрагентов аминокислот [4,5,7], а капиллярный электрофорез, по сравнению с ВЭЖХ, отличается высокой эффективностью разделения, отсутствием хроматографической колонки; минимальным расходом реактивов и дорогостоящих высокочистых органических растворителей; экспрессностью анализа [8,9].

Целью данной работы является разработка экстракционно-электрофоретического способа извлечения и отдельного определения триптофана и треонина с применением сополимера N-винилкапролактама с 1-винил-3,5-диметилпиразолом в качестве экстрагента.

Экспериментальная часть

Объекты исследования – незаменимые аминокислоты треонин и триптофан, структурные формулы которых приведены на рис. 1. Треонин – 2-амино-3-гидроксибутановая кислота или α -амино- β -оксимасляная кислота, триптофан – β -(3-индолил)- α -аминопропионовая кислота. Эти аминокислоты при совместном присутствии обеспечивают стабильное функционирование пищеваритель-

ной и иммунной систем человека, а также входят в состав многокомпонентных кормов для животных [10]. Исходные концентрации триптофана и треонина составляли $5 \cdot 10^{-4}$ г/см³ и $2,5 \cdot 10^{-4}$ г/см³ соответственно.

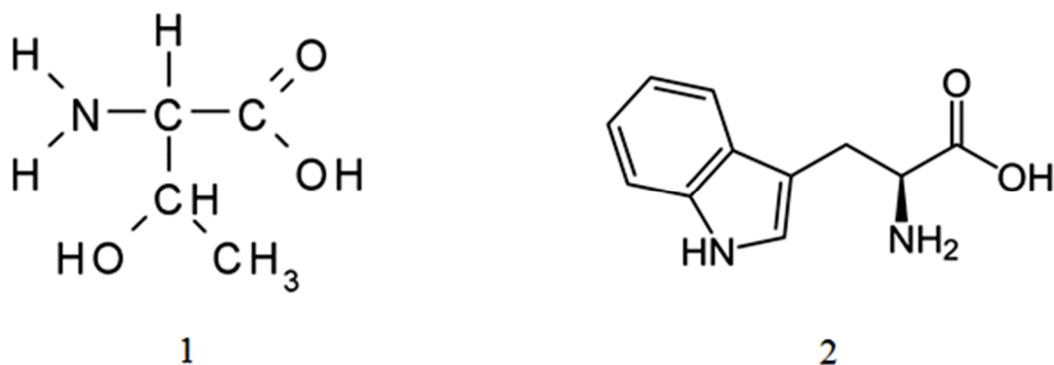


Рис. 1. Строение треонина (1) и триптофана (2)

Экстракцию триптофана и треонина из водного раствора сополимером N винилкапролактама с 1-винил-3,5-диметилпиразолом проводили по известной методике [5-7] и рассчитывали количественные характеристики межфазного распределения – коэффициент распределения (D) и степень извлечения (R , %) аминокислот:

$$D = \frac{C_o}{C_b}, \quad R = \frac{D}{D+r} \cdot 100 \%,$$

где C_o и C_b – равновесные концентрации аминокислот в органической и водной фазах после экстракции, мг/см³, r – отношение равновесных объемов водной и органической фаз.

Электрофоретическое определение аминокислот проводили на приборе «Капель 105 М» в УФ-области спектра [11]. Метод основан на разложении проб кислотным или (только для триптофана) щелочным гидролизом с переводом

аминокислот в свободные формы, получения ФТК-производных, дальнейшем их разделении и количественном определении аналитов.

Результаты и их обсуждение

В качестве экстрагентов аминокислот применяли сополимер N винилкапролактама с 1-винил-3,5-диметилпиразолом, структурные формулы которых приведены на рис. 2. Радикальную сополимеризацию проводили в диоксане классификации ч.д.а. с концентрацией сомономеров $[M1] + [M2] = 15$ масс. % и содержанием инициатора динитрила азобисизомаляной кислоты (ДАК) с $T_{пл} = 102-103^{\circ}C$ 0.15 масс. % при $65^{\circ}C$. Соотношение сомономеров в реакционной смеси изменяли в пределах 0.1–0.9 мол. доли [11].

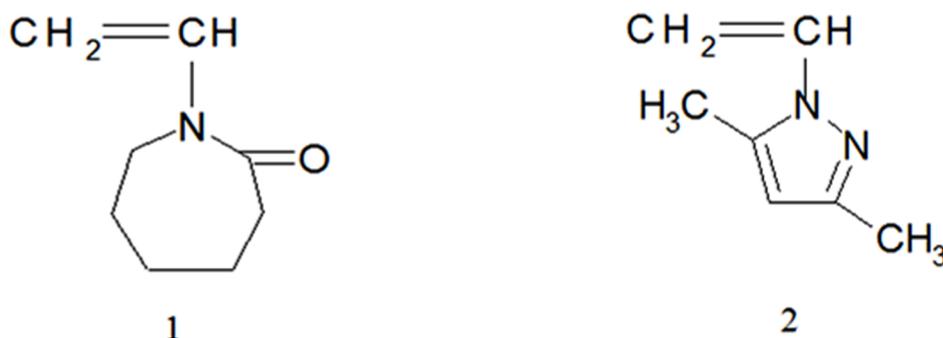


Рис. 2. Структуры элементарных звеньев N-винилкапролактама (1) и 1-винил-3,5-диметилпиразола (2)

Экстракцию аминокислот из их смеси проводили при различных концентрациях сополимера и соотношении фаз (r) в присутствии высаливателя – насыщенного раствора сульфата аммония (15 % масс.). При концентрации экстрагента выше $0,14 \text{ г/см}^3$ отмечается плохая растворимость полимера, раствор становится мутным (табл. 1). При соотношении водно-солевой и органической фаз 10:2 результаты извлечения выше, чем при 10:1, что объясняется частичной растворимостью сополимера в водном растворе аминокислот.

Из приведенных в табл. 1 результатов видно, что максимальная степень извлечения аминокислот достигается при концентрации сополимера $0,11 \text{ г/см}^3$ и

$r = 10:2$, в этих условиях триптофан извлекается на 95,1 %, треонин – на 95,3 %. Так как степень однократного извлечения аминокислот составляет примерно 95 %, то при каждой последующей экстракции будет извлекаться также 95 % от оставшихся в растворе аминокислот. Поэтому в результате двукратной экстракции можно достигнуть количественного извлечения триптофана и треонина.

Таблица 1

Экстракционные характеристики триптофана и треонина

Концентрация сополимера, г/см ³	Триптофан		Треонин	
	D	R, %	D	R, %
$r = 10:1$				
0,05	35	77,8	38	79,2
0,07	48	82,8	52	83,9
0,09	64	86,5	72	87,8
0,11	92	90,2	94	90,4
0,13	79	88,8	82	89,1
$r = 10:2$				
0,05	42	89,4	48	90,6
0,07	54	91,2	56	91,8
0,09	68	93,2	76	93,8
0,11	97	95,1	102	95,3
0,13	89	94,7	94	94,9

Содержание аминокислот в водной фазе определяли методом капиллярного электрофореза (табл. 2). Для этого в сухую пробирку Эппендорф помещали 0,5 см³ пробы, центрифугировали в течение 5 мин при 5000 об/мин. Регистрировали две электрофореграммы подготовленной пробы (рис. 1), на которых проводили идентификацию компонентов в пробе по совпадению времен миграции компонентов в пробе и контрольном растворе. Во время анализа пробы регистрировали спектры поглощения анализируемых веществ.

Условия электрофоретического определения аминокислот

Параметр	Значение
Определяемые компоненты	Триптофан, треонин
Капилляр	кварцевый 75 см, внутренний диаметр 75 мкм
Температура, °С	30
Длина волны, нм	254
Ввод пробы: давление и время	150 мбар, 30 с (50 мбар через 17 мин)
Напряжение, кВ	+25
Время анализа, мин	17
Ведущий электролит	Раствор натрия тетраборнокислого; $C = 0,02$ моль/дм ³
Буферный раствор	Фосфатный буфер, рН 7,4

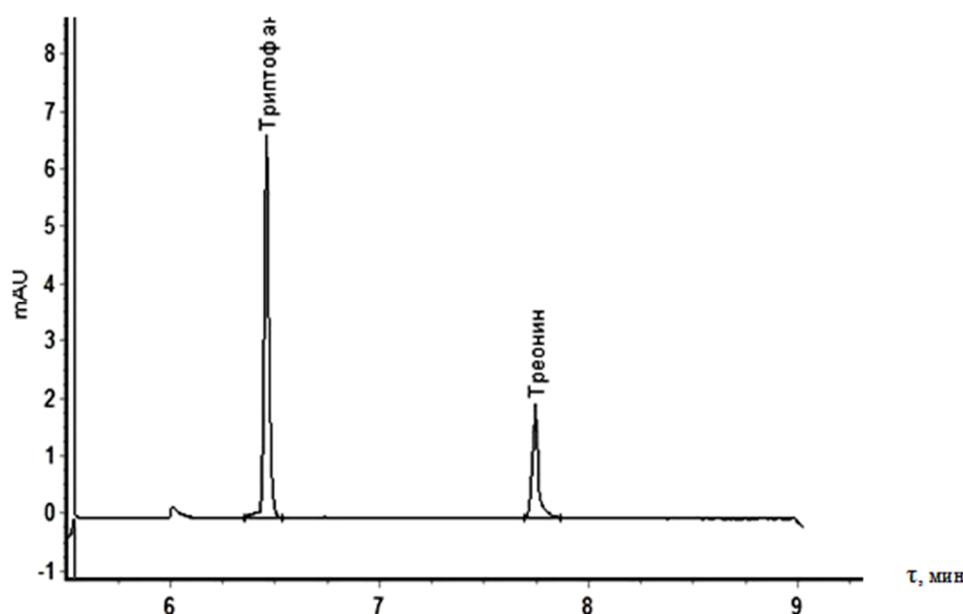


Рис. 1. Электрофореграмма смеси триптофана и треонина после экстракции

Длинноволновый максимум спектра поглощения триптофана приходится на 280 нм. В электронном спектре поглощения триптофана в диапазоне длин волн 200-280 нм присутствовало четыре спектроскопически активных линии. Электронные переходы триптофана в данной области спектра приходились на 193, 214, 282 и 300 нм. Разным полосам поглощения отвечают электронные пе-

реходы разного типа. Полосе поглощения области 280 нм соответствует π - π^* -электронный переход, локализованный на углеродных связях молекулы. Полосы поглощения экспериментального спектра в области 200 нм относятся к n - π^* -электронным переходам, локализованным преимущественно на связях с атомом водорода. Спектр поглощения триптофана представлял собой суперпозицию электронно-колебательных компонент. В качестве источника света используется дейтериевая лампа, а в качестве диспергирующего элемента - дифракционный монохроматор со спектральным диапазоном 190-380 нм. Такой диапазон позволяет выбрать длину волны детектирования, наиболее чувствительную к целевым компонентам.

Метод капиллярного электрофореза позволил отдельно определять содержание триптофана и треонина в пробе после их извлечения из водно-солевого раствора сополимером N-винилкапролактама с 1-винил-3,5-диметилпиразолом в качестве экстрагента с погрешностью не более 5 %.

Заключение. Разработана методика экстракционно - электрофоретического отдельного определения триптофана и треонина в водном растворе, включающая экстракцию аминокислот из их смеси сополимером N-винилкапролактама с 1-винил-3,5-диметилпиразолом и последующий анализ водной фазы методом капиллярного электрофореза. Изучено влияние концентрации экстрагента и соотношения фаз на количественные характеристики экстракции в системах на основе N-винилкапролактама с 1-винил-3,5-диметилпиразолом. Содержание триптофана и треонина после экстракции определяли методом капиллярного электрофореза, для чего получены электрофореграммы смеси аминокислот.

Список литературы

1. Бойко Н.Н., Писарев Д.И., Жиликова Е.Т., Новиков О.О. Изучение процесса распределения рутина и хлорогеновой кислоты в экстракционной системе из цветков календулы лекарственной и экстрагента // Вестник фармации. 2018. № 3(81). С. 52-58.

2. Ахметьянова А.Р., Файзуллина Р.Р., Булгаков Т.В., Кудашкина Н.В. Аминокислотный состав извлечений из лекарственного растительного сырья, полученных различными растворителями // Медицинский вестник Башкортостана. 2016. Т. 11. № 5(65). С. 64-67.

3. Мокшина Н.Я., Шкинев В.М., Шаталов Г.В., Пахомова О.А., Спиваков Б.Я. Экстракционные системы на основе N-винилформамида для извлечения и разделения циклических аминокислот // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. 2020. Т.492-493. № 1. С. 13-17.

4. Kuznetsov V.A., Lavlinskaya M.S., Ostankova I.V., Shatalov G.V., Shikhaliev Kh.S., Ryzhkova E.A. Synthesis of N-vinylformamide and 1-vinyl-(1-methacryloyl)-3,5-dimethylpyrazole copolymers and their extraction ability in relation to histidine in water-salt media // Polymer bulletin. 2018. V. 75. № 3. P. 1237. DOI: [10.1007/s00289-017-2091-2](https://doi.org/10.1007/s00289-017-2091-2).

5. Шаталов Г.В., Лавлинская М.С., Пахомова О.А., Мокшина Н.Я., Кузнецов В.А. Сополимеры N-винилкапролактама с 1-винил- и 1-метакрилоил-3,5-диметилпиразолом в качестве сорбентов незаменимых α -аминокислот в жидко- и твердофазной экстракции // Журнал прикладной химии. 2016. Т. 89. Вып. 1. С. 112. DOI: [10.1134/S1070427216010225](https://doi.org/10.1134/S1070427216010225).

6. Мокшина Н.Я., Зибров Г.В., Закусиллов В.П., Кузнецов И.Е., Ларионов А.Н. Экологически безопасные системы на основе водорастворимых полимеров для экстракции и определения аминокислот // Экология урбанизированных территорий. 2020. № 4. С. 26-32.

7. Мокшина Н.Я., Пахомова О.А., Шаталов Г.В., Косинова И.И. Межфазное распределение некоторых аминокислот в экстракционных системах на основе сополимеров N-винилформамида // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2019. Вып.1 (62). С.4-10. DOI: [10.6060/ivkkt.20196201.5763](https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196201.5763).

8. Карцова Л.А. Проблемы аналитической химии. Том 18. Капиллярный электрофорез. М.: «Наука», 2014. 438 с.

9. Poboży E., Czarkowska W., Trojanowicz M. Determination of amino acids in saliva using capillary electrophoresis with fluorimetric detection // *J. Biochem. Biophys. Methods*. 2006. V. 67. № 1. P. 37-47.

10. Головкин Е.Н., Рядчиков В.Г., Забашта Н.Н. Доступность аминокислот в белковом питании моногастричных животных. Краснодар: ФГБНУ СКНИИЖ. 2014. 300 с.

11. Комарова Н.В., Каменцев Я.С. Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза «КАПЕЛЬ». СПб.: ООО «Веда», 2006. 212 с.

References

1. Boyko N.N., Pisarev D.I., Zhilyakova E.T., Novikov O.O. The study of rutin and chlorogenic acid distribution process in the extraction system from the flowers of *calendula officinalis* // *Vestnik farmatsii*. 2018. No 3(81). P. 52-58. (in Russian).

2. Akhmet'yanova A.R., Faizullina R.R., Bulgakov T.V., Kudashkina N.V.. Amino-acid composition of extracts from medicinal plant raw material obtained in different solvents // *Bashkortostan Medical Journal*. 2016. Vol. 11.No 5(65). P. 64-67.

3. Mokshina N.Ya., Shkinev V. M., Shatalov G. V., Pakhomova O. A., Spivakov B. Ya. Extraction systems based on N-vinylformamide for the extraction and separation of cyclic amino acids // *Doklady Chemistry*. 2020. Vol. 493. No 2. P.113-116. DOI: 10.1134/S0012500820080029.

4. Kuznetsov V.A., Lavlinskaya M.S., Ostankova I.V., Shatalov G.V., Shikhaliev Kh.S., Ryzhkova E.A. Synthesis of N-vinylformamide and 1-vinyl-(1-methacryloyl)-3,5-dimethylpyrazole copolymers and their extraction ability in relation to histidine in water-salt media // *Polymer bulletin*. 2018. V. 75. No 3. P. 1237-1251. DOI:org/10.1007/s00289-017-2091-2.

5. Shatalov G.V., Luvlinskaya M.S., Pakhomova O.A., Mokshina N.Ya., Kuznetsov V.A. Copolymers of N-vinylcaprolactam with 1-vinyl- and 1-metakilol-3,5-dimethylpyrazole as sorbents essential α -amino acids in liquid- and solid-phase extraction // *Russian Journal of Applied. Chemistry*. 2016. Vol. 89. No 1. P. 140-146. DOI: 10.1134/S1070427216010225.

6. Mokshina N.Ya., Zibrov G.V., Zakusilov V.P., Kuznetsov I.E., Larionov A.N. Environmentally safe systems based on water-soluble polymers for extraction and determination of amino acids // Ecology of urban areas. 2020. No 4. P. 26-32. (in Russian). DOI: 10.24412/1816-1863-2020-4-26-32.

7. Mokshina N.Ya., Pakhomova O.A., Shatalov G.V., Kosinova I.I. Interphase distribution of some amino acids in extraction systems based on N-vinylformamide copolymers // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2019. Vol. 62. No. 1. P. 4-10. DOI: 10.6060/ivkkt.20196201.5763.

8. Karcova L.A. Problemy analiticheskoy himii. Tom 18. Kapillyarnyj elektroforez [Problems of analytical chemistry. Vol. 18. Capillary electrophoresis]. M., Nauka, 2014. 438 p. (in Russian)

9. Poboży E., Czarkowska W., Trojanowicz M. Determination of amino acids in saliva using capillary electrophoresis with fluorimetric detection // Journal of Biochemical and Biophysical Methods. 2006. Vol. 67. No 1. P. 37-47. DOI: 10.1016/j.jbbm.2006.01.001.

10. Golovko Ye.N., Ryadchikov V.G., Zabashta N.N. Dostupnost' aminokislot v belkovom pitanii monogastrichnykh zivotnykh [Availability of amino acids in protein nutrition of monogastric animals]. Krasnodar: FGBNU SKNIIZH. 2014. 300 p. (in Russian).

11. Komarova N.V., Kamentsev Ya.S. Prakticheskoye rukovodstvo po ispol'zovaniyu sistem kapillyarnogo elektroforeza «KAPEL'» [A practical guide to the use of capillary electrophoresis systems «DROPS»]. St. Petersburg: Veda LLC, 2006. 212 p. (in Russian).

Мокшина Надежда Яковлевна – д-р хим. наук, профессор кафедры физики и химии Военного учебно-научного центра Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина» (г. Воронеж)

Пахомова Оксана Анатольевна – канд. хим. наук, доцент кафедры химико-биологических дисциплин и фармакологии Елецкого государственного университета им. И.А. Бунина

Иванчура Павел Владимирович – аспирант кафедры химико-биологических дисциплин и фармакологии Елецкого государственного университета им. И.А. Бунина

УДК 538.9

**СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ТОНКИХ ПЛЕНОК Ca-Co-O**

*Ю.Е. Калинин, В.А. Макагонов, М.А. Каширин, В.А. Фошин**

*Воронежский государственный технический университет,
Российская Федерация, 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84*

**Адрес для переписки: Фошин Вадим Анатольевич,*

E-mail: vadim.foshin@yandex.ru

Методом высокочастотного магнетронного распыления мишени кобальтита кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ синтезированы тонкие пленки Ca-Co-O, состоящие из смеси фаз оксидов кобальта и кальция. Установлено, что при напылении на подложку, подогреваемую до температуры 127 °С, структура тонких пленок Ca-Co-O является рентгеноаморфной. При напылении на подложку, подогреваемую до температуры 550 °С, в атмосфере чистого аргона формируется нанокристаллическая гетерогенная структура из двух фаз – оксида кобальта CoO и кальция CaO. Добавление 10 % кислорода при напылении помимо образования CoO и CaO приводит к появлению незначительного количества фаз Co_3O_4 и $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$. Проведены измерения удельного электрического сопротивления полученных образцов в интервале температур 80 – 300 К. Установлено, что в диапазоне температур 80 – 240 К температурная зависимость удельного электрического сопротивления описывается зависимостью вида $\rho(T) \propto f(1/T)^{1/2}$, что может быть проинтерпретировано как реализация прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка Шкловского-Эфроса. В работе были получены количественные оценки параметров пленок на основе данной модели.

Ключевые слова: тонкие пленки, оксид кобальта, структура, электрические свойства

**STRUCTURE OF THE ELECTRICAL PROPERTIES
OF A Ca-Co-O THIN-FILMS**

Yu.E. Kalinin, V.A. Makagonov, M.A. Kashirin, V.A. Foshin*

*Voronezh State Technical University,
Russian Federation, 394006, Voronezh, 20-letia Oktiabrya st., 84*

**Corresponding author: Vadim A. Foshin, E-mail: vadim.foshin@yandex.ru*

Ca-Co-O thin films consisting of a mixture of phases of cobalt and calcium oxides are synthesized by high-frequency magnetron sputtering of a calcium cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ target. It has been established that during deposition on a substrate heated to a temperature of 127 °C, the structure of Ca-Co-O thin films is X-ray amorphous. When deposited on a substrate heated to a temperature of 550 °C, in an atmosphere of pure argon, a nanocrystalline heterogeneous structure is formed from two phases - cobalt oxide CoO and calcium CaO. The addition of 10% oxygen during sputtering, in addition to the formation of CoO and CaO, leads to the appearance of an insignificant amount of Co_3O_4 and $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ phases. Measurements of the electrical resistivity of the obtained samples were carried out in the temperature range of 80 – 300 K. It was found that in the temperature range of 80 – 240 K, the temperature dependence of the electrical resistivity is described by a dependence of the form $\rho(T) \propto f(1/T)^{1/2}$, which can be interpreted as a realization of Shklovsky-Efros hopping conduction with a variable hop length. Quantitative estimates of the parameters of this model were obtained in the work.

***Keywords:** film, cobalt oxide, structure, electrical properties*

Введение. Тонкие пленки оксидов металлов, обладающие полупроводниковыми свойствами, продолжают привлекать внимание научного сообщества, а также находят применение в различных областях науки и техники: при изготовлении дисплеев, органических и неорганических светоизлучающих диодов, солнечных батарей, тонкопленочных транзисторов, газовых сенсоров и т.д. [1-3]. Полупроводники на основе оксидов металлов в последние годы также рас-

считаются в качестве термоэлектрических материалов [4]. Они обладают рядом преимуществ перед традиционными термоэлектрическими материалами: высокая температура плавления, стабильность электрических свойств и устойчивость к окислению, что делает их перспективными для высокотемпературных применений. Ранее считалось, что оксиды не могут быть хорошими термоэлектриками из-за низкой подвижности носителей заряда, возникающей из-за слабого орбитального перекрытия и локализации носителей заряда. Так было до открытия слоистых кобальтитов р-типа NaCo_2O_4 [5], $\text{Ca}_4\text{Co}_3\text{O}_9$ [6] и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_9$ [7], обладающих большими коэффициентами Зеебека, низкой теплопроводностью (менее 1 Вт/м·К) и $ZT \sim 1$ при 700–1000 К.

Однако, как показали исследования, оксиды с высокими термоэлектрическими свойствами должны быть наноструктурированными [4]. Это связано с тем, что структурные особенности наноматериалов приводят к изменению термоэлектрической добротности [8,9], выступая как центры рассеивания тепловых фононов и снижая коэффициент теплопроводности [10], а также влияя на особенности электропереноса, которые и будут являться предметом изучения в данной работе.

В данной работе методом высокочастотного магнетронного распыления (ВЧМР) мишени кобальтита кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ были синтезированы тонкие пленки Ca-Co-O и исследованы их электрические свойства.

Методики получения и исследования образцов

Для получения тонкопленочных образцов использовалась методика высокочастотного магнетронного распыления (ВЧМР) [11]. Синтез образцов осуществляли на модернизированной промышленной вакуумной напылительной установке УВН-74 с планарным магнетроном, имеющим размеры анода $70 \times 300 \text{ мм}^2$ и возможностью изменения размеров магнитной системы от $45 \times 45 \text{ мм}^2$ до $45 \times 250 \text{ мм}^2$. Для подачи на анод магнетрона переменного напряжения был установлен генераторный блок переменного тока частотой

13,56 МГц УВ – 1 и блока согласования. Максимальная мощность ВЧ генератора – 1000 Вт.

Рабочий газ магнетрона - аргон (99,998 %). В процессе работы происходила непрерывная смена аргона в камере за счет напуска через дозирующий вентиль и откачки диффузионным насосом. Предварительно вакуумную камеру откачивали до давления не хуже $1 \cdot 10^{-3}$ Па. При эксплуатации магнетрона использовали следующие режимы распыления: давление аргона в камере $1 \cdot 10^{-1}$ Па, удельная мощность ВЧ разряда 150 Вт.

Поликристаллическая мишень $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ была синтезирована методом твердофазной реакции порошков CaCO_3 и Co_3O_4 х.ч. в стехиометрическом соотношении, которые были тщательно перемешаны и прокалены на воздухе при 850°C в течение 24 ч. Затем смесь размолотили, спрессовали в таблетку диаметром 75 мм и спекали при 900°C в течение 12 ч в воздушной атмосфере.

В качестве материала подложек использовали пластины ситалла марки СТ-50, монокристаллического кремния ориентации (001) и (111).

Элементный состав пленок проводилина сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6380 LV с применением энергодисперсионной рентгеновской приставки Oxford INCA Energy 250. Структуру исследовали методами дифракции рентгеновских лучей на дифрактометре Bruker D 2 Phaser ($\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1.54 \text{ \AA}$) с применением программного обеспечения DIFFRAC. EVA 3.0 с базой данных ICDD PDF Release 2012.

Исследование термоэдс тонких пленок проводилось посредством измерения термоэдс каждого отдельного образца при комнатной температуре с использованием оригинальной установки. Относительная погрешность измерения значений термоэдс составила не более 3 %.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Картины дифракции рентгеновских лучей от тонких пленок Ca-Co-O, полученных при напылении в атмосфере аргона и смешанной атмосфере Ar+O₂ при различных температурах подложки T_S представлены на рис. 1.

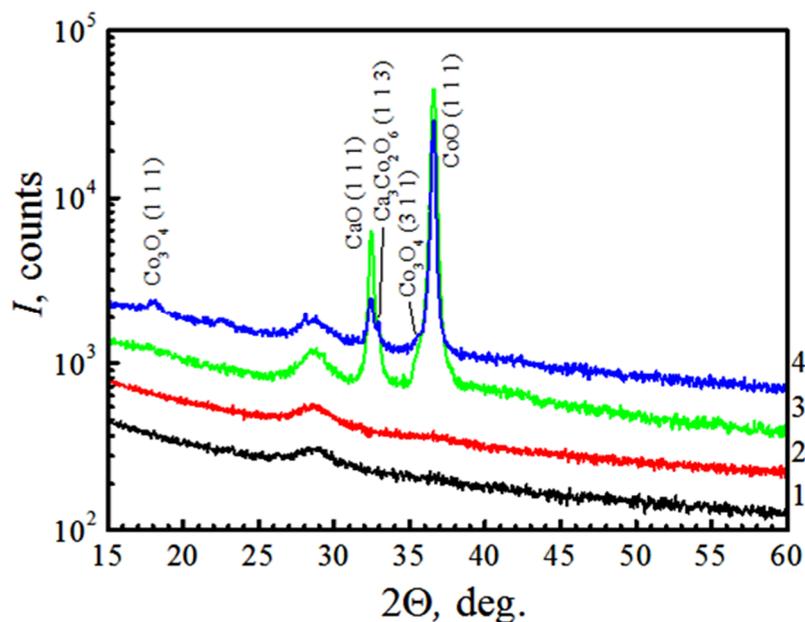


Рис. 1. Картины дифракции рентгеновских лучей для пленок Ca-Co-O, полученных при различных условиях: 1 – в среде Ar $T_S = 127$ °C; 2 – в среде Ar+O₂ (90/10 %), $T_S = 127$ °C; 3 – в среде Ar $T_S = 550$ °C; 4 – в среде Ar+O₂ (90/10 %) $T_S = 550$ °C.

Как видно из рис. 1, при напылении на подложку при $T_S = 127$ °C (кривые 1 и 2) формируются пленки с рентгеноаморфной структурой. Картины рентгеновской дифракции пленок характеризуются размытыми пиками слабой интенсивности как в случае напыления в среде Ar (рис. 1 кривая 1), так и при напылении в смешанной атмосфере Ar+O₂ (рис. 1 кривая 2). Для пленок, полученных на подогреваемую до температуры $T_S = 550$ °C подложку, дифракционная картина свидетельствует о появлении кристаллических фаз. Фазовый состав зависит от состава газовой среды при напылении. Так в пленках, полученных в атмосфере Ar без добавления кислорода, присутствуют только две кристаллические фазы – оксиды кальция CaO и кобальта CoO (рис. 1 кривая 3). Добавление в атмосферу Ar кислорода приводит к появлению помимо CaO и CoO фазы Co₃O₄ (два слабых пика при 36,9° и 42,8° на кривой 4 рис. 1) и небольшого количества кобальтита кальция Ca₃Co₂O₆, что видно по появлению рефлекса (113)Ca₃Co₂O₆ при $2\theta \approx 32,9^\circ$ (рис. 1 кривая 4). Следует отметить, что несмотря на то, что фазовый состав мишени соответствовал фазе кобальтита кальция Ca₃Co₄O₉, при исследованных в работе условиях получить фазу Ca₃Co₄O₉ не удалось.

Для пленок, напыленных на нагреваемую до $T_S = 550$ °С подложку, по формуле Шеррера [12] были проведены расчёты среднего размера областей когерентного рассеяния (ОКР) – размеров кристаллитов фаз CaO и CoO. Значения размеров ОКР не зависели от состава газовой среды при напылении и оказались равны 22,6 и 32 нм для фаз CaO и CoO соответственно. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при напылении на подогреваемую подложку при температуре 550 °С формируются нанотекстурированные многофазные пленки.

Для удобства дальнейшего обсуждения полученных результатов будем различать образцы по номерам в соответствии с данными табл. 1. Значения удельного электрического сопротивления и коэффициента термоэдс, измеренные при комнатной температуре, для изученных образцов также представлены в данной таблице.

Из табл. 1 видно, что электрическое сопротивление данных пленок является высоким. Термоэдс пленок 1, 2 и 4 положительно, что указывает на дырочный тип проводимости полученных пленок.

Таблица 1

Значения удельного электрического сопротивления и термоэдс пленок Ca-Co-O, измеренные при комнатной температуре

Образец	Состав газовой атмосферы при напылении	T_S , °С	ρ , Ом·см	S , мкВ/град
#1	Ar	127	0.28	122
#2	Ar+O ₂ (90/10)	127	0.07	104
#3	Ar	550	2602	-
#4	Ar+O ₂ (90/10)	550	0.20	132

Распыление в смешанной среде аргона и кислорода и при $T_S = 127$ °С приводит к получению более стехиометричного по данным элементного анализа состава и более низким сопротивлению и термоэдс пленок. Напыление на подложки подогреваемые до $T_S = 550$ °С приводит к появлению кристаллических фаз и повышению сопротивления. Сравнивая значения удельного электросопротивления, полученные для образцов #3 и #4 (см. табл. 1), с литературными

данными для фаз CaO, CoO и Co₃O₄ позволяет сделать вывод, что электроперенос пленки #3 определяется фазой CoO ($\rho_{\text{CoO}} \approx 8.1 \cdot 10^3 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ [13]), в то время как для пленки номер 4 значения ρ можно отнести к фазе Co₃O₄ ($\rho_{\text{Co}_3\text{O}_4} \approx 5 - 25 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ [13]). Присутствие в образцах #3 и #4 фазы CaO с удельным электрическим сопротивлением более $10^6 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ [14,15] должно было бы приводить к увеличению ρ относительно справочных, однако, как видно из данных табл. 1, этого не происходит. Значения удельного электросопротивления образцов, полученных в данной работе, даже немного ниже, приводимых в литературе, что указывает на то, что часть атомов кальция вошла в решетку оксидов кобальта, обеспечив их легирование.

Для установления особенностей механизма проводимости в исследуемых пленках были исследованы температурные зависимости электросопротивления в интервале 80 – 300 К (рис. 2). Зависимость $\rho(T)$ образца #3 получить не удалось, поскольку значения удельного электрического сопротивления при уменьшении температуры находились за пределами измерения имеющейся аппаратуры. Уменьшение температуры для образцов #1, #2 и #4 сопровождается увеличением удельного электрического сопротивления более чем на порядок величины.

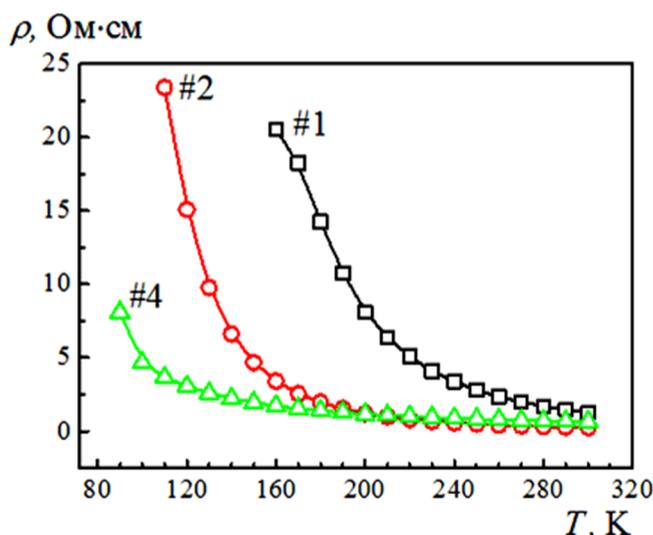


Рис. 2. Зависимости удельного электрического сопротивления от температуры для тонких пленок Ca-Co-O, полученных при различных условиях. Цифры у кривых соответствуют обозначениям номеров образцов в табл. 1.

Анализ полученных зависимостей электрического сопротивления проводился в соответствии с универсальным уравнением для прыжковой проводимости:

$$\rho(T) = \rho_0(T) \exp\left[\left(T_0/T\right)^p\right], \quad (1)$$

где $\rho_0(T)$ – предэкспоненциальный множитель, зависящий от температуры T , T_0 – характеристическая температура, $p = 1$ для механизма проводимости по ближайшим соседям, $p = 1/2$ в случае ПППДП типа Шкловского-Эфроса (ПППДП ШЭ), $p = 1/4$ в случае ПППДП Мотта [16]. Предварительный анализ экспериментальных результатов электрического сопротивления проводили путем линейризации экспериментальных зависимостей в соответствующих координатах в предположении, что предэкспоненциальный множитель $\rho_0(T)$ в формуле (1) слабо или почти не зависит от температуры. Было установлено, что зависимости достаточно хорошо спрямляются в координатах $\ln \rho \propto f(T^{1/2})$, что может указывать на то, что в данном диапазоне температур реализуется механизм ПППДП ШЭ.

Согласно [17] критерием, при выполнении которого предэкспоненциальным множителем $\rho_0(T)$ в формуле (1) можно пренебречь, выступает неравенство:

$$\Gamma = \left[k_B T (T_0)^p a / (2\hbar s) \right]^2 \ll 1, \quad (2)$$

где a – радиус локализации носителей заряда, $\hbar = 1.05 \cdot 10^{-34}$ J·s – приведенная постоянная Планка, s – скорость звука в веществе. Подставляя в неравенство (2) полученные предварительные значения характеристических температур, характерные для оксидных материалов значения радиуса локализации волновых функций $a \sim 1-9$ Å [17] и скорости звука $s \sim 5 \cdot 10^5$ см/с [18, 19] легко убедиться в том, что в нашем случае неравенство (2) не выполняется, и более того, имеется совершенно противоположный предельный случай $\Gamma \gg 1$. Тогда, согласно [17], для корректного анализа температурных зависимостей удельного электросо-

противления тонких пленок Ca-Co-O требуется учет влияния множителя $\rho_0(T)$ в формуле (1).

Зависимость $\rho_0(T)$ в формуле (1) при выполнении условия $\Gamma \gg 1$ определяется выражением [20]:

$$\rho_0(T) = AT^m, \quad (3)$$

$$A = Ca^{11}T_0^{(7+q)p}, \quad (4)$$

где C – константа. Для механизма ПППДПШЭ, согласно [17,20] $m = 9/2$ или $5/2$.

Как показал анализ температурных зависимостей удельного сопротивления, в нашем случае наилучшая линейаризация зависимостей удельного сопротивления в области температур 80 – 240 К наблюдается при $m = 9/2$ и $p = 1/2$ (рис. 3). Тогда из линейных участков графиков $\ln(\rho/T^{9/2}) \propto f(T^{-1/2})$ (рис. 3) можно оценить значения характеристических температур T_{0SE} .

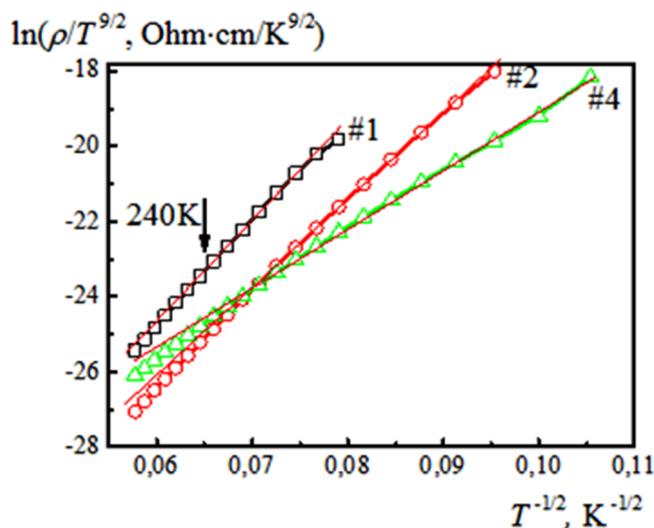


Рис. 3. Зависимости $\ln(\rho/T^{9/2}) \propto f(T^{-1/2})$ для тонких пленок Ca-Co-O, полученных при различных условиях. Цифры у кривых соответствуют обозначениям номеров образцов в табл. 1.

Характеристическая температура $T_0 = T_{0SE}$ при ПППДПШЭ определяется выражением [18]:

$$T_{0SE} = \frac{C_1 e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon a k_B}, \quad (5)$$

где $C_1 = 2.8$, e – заряд электрона, ϵ_0 – электрическая постоянная, ϵ – диэлектрическая проницаемость среды, a – радиус локализации волновой функции, k_B – постоянная Больцмана. Зная T_{0SE} из выражения (5), можно оценить радиус локализации волновой функции a :

$$a = \frac{C_1 e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon k_B T_{0SE}}. \quad (6)$$

Для оценки a воспользуемся средним из приводимых для оксида кобальта CoO согласно данным [21] значением диэлектрической проницаемости $\epsilon = 5$. Полученные значения T_{0SE} и радиуса локализации волновой функции a приведены в табл. 2. Из сравнения значений радиуса локализации между собой для образцов, полученных при различных условиях, следует, что добавление кислорода в камеру при напылении оказывает незначительное влияние на эту величину (образцы #1 и #2), в то время как при напылении на подогреваемую до $T_S = 550$ °C подложку происходит изменение структуры с рентгеноаморфной на поликристаллическую, что приводит к увеличению a почти в 2 раза (образцы #2 и #4).

Таблица 2

Параметры тонких пленок Ca-Co-O, рассчитанные на основе модели ПППДП ШЭ из зависимостей удельного электрического сопротивления от температуры в диапазоне 80 – 240 К

Образец	$T_{0SE} \times 10^4$ К	a , nm	R_{SE} , nm (T = 80 К)	W_{SE} , eV (T = 80 К)	Δ , meV
#1	8.03	0.12	0.92	0.11	0.130
#2	6.88	0.14	1.00	0.10	0.117
#4	3.47	0.27	1.40	0.07	0.071

По известным значениям a можно оценить значения средних длины R_{SE} и энергии прыжка W_{SE} по формулам [22]:

$$R_{SE} = \frac{1}{4} a \left(\frac{T_{0SE}}{T} \right)^{1/2}, \quad (7)$$

$$W_{SE} = \frac{1}{2} k_B T \left(\frac{T_{0SE}}{T} \right)^{1/2}. \quad (8)$$

Полученные значения R_{SE} и W_{SE} при температуре 80 К приведены в табл. 2. Из сравнения значений R_{SE} и a видно, что для всех изученных образцов выполняется неравенство $R_{SE} > a$, что является одним из критериев применимости моделей прыжковой проводимости к анализу экспериментальных результатов.

Механизм ПППДП ШЭ реализуется в том случае, когда кулоновское взаимодействие между локализованными состояниями становится существенным и приводит к образованию вблизи уровня Ферми энергетической щели в плотности состояний, ширина которой может быть оценена из выражения:

$$\Delta = \frac{2 \cdot e^3 \cdot g(E_F)^{1/2}}{(4\pi\epsilon_0\epsilon)^{3/2}}, \quad (9)$$

где $g(E_F)$ -плотность локализованных состояний на уровне Ферми без учета кулоновского взаимодействия (невозмущенная плотность локализованных состояний). Сама же плотность состояний на уровне Ферми обращается в ноль при одном значении энергии носителей (случай мягкой кулоновской щели) или в некотором интервале энергий (случай жесткой кулоновской щели). Используя ти-

пичные для полученных методом ионно-лучевого распыления тонких пленок оксидных материалов значения $g(EF) \sim 1020 \text{ эВ} \cdot \text{см}^{-3}$ [23, 24] были проведены оценки ширины кулоновской щели по формуле (9) приведены в табл. 2.

Следует отметить, что полученные значения ширины мягкой кулоновской щели Δ меньше полученных для соединения $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ в работе [20], но на 1-2 порядка выше приводимых для In_2O_3 [22] и ZnO [25].

Заключение. Установлено что пленки Ca-Co-O в исходном состоянии, полученные распылением мишени стехиометрического состава ($\text{Ca}:\text{Co} = 0.75$), при различных условиях состоят из двух: фаз оксида кобальта CoO и CaO. Проведены измерения удельного электрического сопротивления полученных образцов в интервале температур 80 – 300 К. Установлено, что в диапазоне температур 80 – 240 К температурная зависимость удельного электрического сопротивления описывается зависимостью вида $\rho(T) \propto f(1/T)^{1/2}$. что может быть проинтерпретировано как реализация прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка Шкловского-Эфроса. В работе были получены количественные оценки параметров данной модели.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FZGM-2023-0006).

Список литературы

1. X.G. Yu, T.J. Marks, A. Facchetti. *Nat. Mater.* 15(4), 383 (2016). DOI: 10.1038/nmat4599
2. I.A. Tambasov, V.G. Maygkov, A.S. Tarasov, A.A. Ivanenko, L.E. Bykova, I.V. Nemtsev, E.V. Eremin, E.V. Yozhikova. *Semicond. Sci. Technol.* 29(8), 082001 (2014). DOI: 10.1088/0268-1242/29/8/082001
3. Z. Szabo, Z. Baji, P. Basa, Z. Czigan, I. Barsony, H.Y. Wang, J. Volk. *Appl. Surf. Sci.* 379, 304 (2016). DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.04.081.

4. G. Korotcenkov, V. Brinzari, M.H. Ham. *Crystals* 8(1), 14 (2018). DOI: 10.3390/cryst8010014
5. I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura. *Phys. Rev. B* 56(20), 12685 (1997). DOI: 10.1103/PhysRevB.56.R12685.
6. R. Funahashi, I. Matsubara, H. Ikuta, T. Takeuchi, U. Mizutani, S. Sodeoka. *Jpn. J. Appl. Phys.* 39, 1127 (2000). DOI: 10.1143/JJAP.39.L1127
7. R. Funahashi, I. Matsubara, S. Sodeoka. *Appl. Phys. Lett.* 76(17), 2385 (2000). DOI: 10.1063/1.126354.
8. J. He, T.M. Tritt. *Science* 357(6358), 1369 (2017). DOI: 10.1126/science.aak9997.
9. S. Ortega, M. Ibanez, Y. Liu, Y. Zhang, M.V. Kovalenko, D. Cadavid, A. Cabot. *Chem. Soc. Rev.* 46(12), 3510 (2017). DOI: 10.1039/C6CS00567E
10. W. Kim, J. Zide, A. Gossard, D. Klenov, S. Stemmer, A. Shakouri, A. Majumdar. *Phys. Rev. Lett.* 96(4), 045901 (2006). DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.045901.
11. M. Sumets, V. Ievlev, V. Dybov, A. Kostyuchenko, D. Serikov, S. Kannykin, E. Belonogov. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 30(17), 16562 (2019). DOI: 10.1007/s10854-019-02033-1.
12. Scherer P. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse.* 2, 98 (1918).
13. P. Prieto, J.F. Marco, A. Serrano, M. Manso, J. de la Figuera. *Journal of Alloys and Compounds.* 810, 151912 (2019). DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.151912.
14. C.H.B. Mee. *Nature.* 192(4800), 350 (1961). DOI: 10.1038/192350a0.
15. N.A. Surplice Br. *J. Appl. Phys.* 17(2), 175 (1966). DOI: 10.1088/0508-3443/17/2/303.
16. B.I. Shklovskii, A.L. Efros. *Electronic properties of doped semiconductors.* Springer Verlag, Berlin (1984). 388 p.
17. R. Laiho, K.G. Lisunov, E. Lahderanta, P.A. Petrenko, J. Salminen, M.A. Shakhov, M.O. Safontchik, V.N. Stamov, M.L. Shubnikov, V.S. Zakhvalinskii. *J. Phys.: Cond. Matter* 14(34), 8043 (2002). DOI: 10.1088/0953-8984/14/34/323.

18. N. Soga, O.L. Anderson. *J. Appl. Phys.* 38(7), 2985 (1967). DOI: 10.1063/1.1710037
19. S.M. Antao, I. Jackson, B. Li, J. Kung, J. Chen, I. Hassan, R.C. Liebermann, J.B. Parise. *Phys Chem Minerals* 34(5), 345 (2007). DOI: 10.1007/s00269-007-0152-z.
20. В.С. Захвалинский, R. Laiho, К.Г. Лисунов, E. Lahderanta, П.А. Петренко, Ю.П. Степанов, В.Н. Стамов, М.Л. Шубников, А.В. Хохулин *ФТТ* 49(5), 870 (2007). V.S. Zakhvalinskiĭ, R. Laiho, K.G. Lisunov, P.A. Petrenko, Yu.P. Stepanov, V.N. Stamov, M.L. Shubnikov, A.V. Khokhulin. *Phys. Solid State* 49(5), 918 (2007). DOI: 10.1134/S1063783407050198.
21. Landolt-Börnstein. *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. New Series. Group III: Vol. 41D. (Non-Tetrahedrally Bonded Binary Compounds II)* /Ed. By O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2000). 535 p.
22. R. Rosenbaum. *Phys. Rev. B* 44(8), 3599 (1991). DOI: 10.1103/PhysRevB.44.3599.
23. M.N. Volochaev, Yu.E Kalinin, M.A. Kashirin, V.A. Makagonov, S.Yu. Pankov, V.V. Bassarab. *Semiconductors* 53(11),1505 (2019). DOI: 10.1134/S106378261911023X.
24. O.V. Zhilova, S.Yu. Pankov, A.V. Sitnikov, Yu.E. Kalinin, M.N. Volochaev, V.A. Makagonov. *J. Mater Sci: Mater Electron* 30, 11859 (2019). DOI: 10.1007/s10854-019-01503-w
25. Y. Huang, S. Chiu, Z. Zhu, Z. Li, J. Lin. *J. Appl. Phys.* 107, 063715 (2010). DOI: 10.1063/1.3357376

References

1. X.G. Yu, T.J. Marks, A. Facchetti. *Nat. Mater.* 15(4), 383 (2016). DOI: 10.1038/nmat4599
2. I.A. Tambasov, V.G. Maygkov, A.S. Tarasov, A.A. Ivanenko, L.E. Bykova, I.V. Nemtsev, E.V. Eremin, E.V. Yozhikova. *Semicond. Sci. Technol.* 29(8), 082001 (2014). DOI: 10.1088/0268-1242/29/8/082001.

3. Z. Szabo, Z. Baji, P. Basa, Z. Czigany, I. Barsony, H.Y. Wang, J. Volk. *Appl. Surf. Sci.* 379, 304 (2016). DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.04.081.
4. G. Korotcenkov, V. Brinzari, M.H. Ham. *Crystals* 8(1), 14 (2018). DOI: 10.3390/cryst8010014.
5. I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura. *Phys. Rev. B* 56(20), 12685 (1997). DOI: 10.1103/PhysRevB.56.R12685.
6. R. Funahashi, I. Matsubara, H. Ikuta, T. Takeuchi, U. Mizutani, S. Sodeoka. *Jpn. J. Appl. Phys.* 39, 1127 (2000). DOI: 10.1143/JJAP.39.L1127.
7. R. Funahashi, I. Matsubara, S. Sodeoka. *Appl. Phys. Lett.* 76(17), 2385 (2000). DOI: 10.1063/1.126354.
8. J. He, T.M. Tritt. *Science* 357(6358), 1369 (2017). DOI: 10.1126/science.aak9997.
9. S. Ortega, M. Ibanez, Y. Liu, Y. Zhang, M.V. Kovalenko, D. Cadavid, A. Cabot. *Chem. Soc. Rev.* 46(12), 3510 (2017). DOI: 10.1039/C6CS00567E.
10. W. Kim, J. Zide, A. Gossard, D. Klenov, S. Stemmer, A. Shakouri, A. Majumdar. *Phys. Rev. Lett.* 96(4), 045901 (2006). DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.045901.
11. M. Sumets, V. Ievlev, V. Dybov, A. Kostyuchenko, D. Serikov, S. Kannykin, E. Belonogov. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 30(17), 16562 (2019). DOI: 10.1007/s10854-019-02033-1.
12. Scherer P. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse.* 2, 98 (1918).
13. P. Prieto, J.F. Marco, A. Serrano, M. Manso, J. de la Figuera. *Journal of Alloys and Compounds.* 810, 151912 (2019). DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.151912.
14. C.H.B. Mee. *Nature.* 192(4800), 350 (1961). DOI: 10.1038/192350a0.
15. N.A. Surplice. *Br. J. Appl. Phys.* 17(2), 175 (1966). DOI: 10.1088/0508-3443/17/2/303.
16. B.I. Shklovskii, A.L. Efros. *Electronic properties of doped semiconductors.* Springer Verlag, Berlin (1984). 388 p.

17. R. Laiho, K.G. Lisunov, E. Lahderanta, P.A. Petrenko, J. Salminen, M.A. Shakhov, M.O. Safontchik, V.N. Stamov, M.L. Shubnikov, V.S. Zakhvalinskii. *J. Phys.: Cond. Matter* 14(34), 8043 (2002). DOI: 10.1088/0953-8984/14/34/323.
18. N. Soga, O.L. Anderson. *J. Appl. Phys.* 38(7), 2985 (1967). DOI: 10.1063/1.1710037.
19. S.M. Antao, I. Jackson, B. Li, J. Kung, J. Chen, I. Hassan, R.C. Liebermann, J.B. Parise. *Phys Chem Minerals* 34(5), 345 (2007). DOI: 10.1007/s00269-007-0152-z.
20. V.S. Zakhvalinskii, R. Laiho, K.G. Lisunov, E. Lahderanta, P.A. Petrenko, Iu.P. Stepanov, V.N. Stamov, M.L. Shubnikov, A.V. Khokhulin *FTT* 49(5), 870 (2007). DOI: 10.1134/S1063783407050198.
21. Landolt-Börnstein. *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. New Series. Group III: Vol. 41D. (Non-Tetrahedrally Bonded Binary Compounds II)* /Ed. By O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2000). 535 p.
22. R. Rosenbaum. *Phys. Rev. B* 44(8), 3599 (1991). DOI: 10.1103/PhysRevB.44.3599.
23. M.N. Volochaev, Yu.E. Kalinin, M.A. Kashirin, V.A. Makagonov, S.Yu. Pankov, V.V. Bassarab. *Semiconductors* 53(11), 1505 (2019). DOI: 10.1134/S106378261911023X.
24. O.V. Zhilova, S.Yu. Pankov, A.V. Sitnikov, Yu.E. Kalinin, M.N. Volochaev, V.A. Makagonov. *J. Mater Sci: Mater Electron* 30, 11859 (2019). DOI: 10.1007/s10854-019-01503-w
25. Y. Huang, S. Chiu, Z. Zhu, Z. Li, J. Lin. *J. Appl. Phys.* 107, 063715 (2010). DOI: 10.1063/1.3357376.

Калинин Юрий Егорович – д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры твердотельной электроники Воронежского государственного технического университета

Макагонов Владимир Анатольевич – канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры физики Воронежского государственного технического университета

Каширин Максим Александрович – инженер-исследователь кафедры твердотельной электроники Воронежского государственного университета

Фошин Вадим Анатольевич – аспирант кафедры твердотельной электроники Воронежского государственного технического университета

ТЕХНОЛОГИЯ И ПЕРЕРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ

УДК 691.5

**ОСОБЕННОСТИ РАЗРАБОТКИ
КОМПОЗИЦИОННОГО ГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО**

С.В. Барковская, Л.О. Терехова*

*Тульский государственный университет,
Российская Федерация, 300012, г. Тула, пр. Ленина, д.92*

**Адрес для переписки: Барковская Светлана Владимировна,
E-mail: ksv.0804@yandex.ru*

В работе рассмотрены результаты экспериментальных исследований разработки композиционного гипсового вяжущего, включающего строительный гипс, портландцемент, тонкодисперсный порошок, полученный из боя стекла, а также добавку – суперпластификатор. Целью исследования являлось получение вяжущего на основе гипса не только с повышенными прочностными показателями и водостойкостью, но и обладающего временем формирования, достаточным для выполнения операций с ним по формовке.

Ключевые слова: строительный гипс, портландцемент, кремнеземистый компонент, стеклбой, композиционное гипсовое вяжущее, водостойкость, время формирования

DEVELOPMENT FEATURES COMPOSITE GYPSUM BINDER

S.V. Barkovskay, L.O. Terehova*

*Tula State University,
Russian Federation, 300012, Tula, pr. Lenina, 92*

**Corresponding author: Svetlana Vladimirovna Barkovskaya,*

E-mail: ksv.0804@yandex.ru

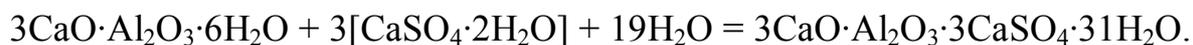
The work considers the results of experimental studies of development of composite gypsum binder, including construction gypsum, cement, fine powder obtained from glass breakage, as well as additive - superplasticizer. The purpose of the study was to obtain a gypsum-based binder not only with increased strength and water resistance, but also having sufficient molding time to perform molding operations with it.

Keywords: construction gypsum, cement, silica component, glass, composite gypsum binder, water resistance, forming time

Введение. Проблема ограниченности применения строительного гипса в строительстве в виду низкой прочности, водостойкости и морозостойкости давно известна, как и пути её решения – модификация строительного гипса по средствам введения различного рода и природы добавок в его состав и получение из воздушного гипсового вяжущего гидравлического. Одним из наиболее эффективных способов является введение в состав строительного гипса веществ, которые образуют водостойкие и твердеющие продукты, как результат химического взаимодействия со строительным гипсом, так и при собственной гидратации. Смешивание строительного гипса с портландцементом и активными минеральными добавками – это получение гипсоцементнопуццолановых вяжущих (ГЦПВ). Ещё в 1908 г. Тимофеев П.П. получил патент на белый цемент из гипса, в который для повышения водостойкости и прочностных характеристик вводилась смесь растворимого стекла и декстрина. Предел прочности при сжатии полученного белого цемента составлял $200 - 225 \text{ кгс/см}^2$ ($20 - 22,5 \text{ МПа}$) [1]. Исследователи в данной области неоднократно пытались ввести портландцемент в гипс с целью повышения водостойкости и соединения свойства гипса (быстрое твердение) со способностью цемента наращивать и сохранять прочностные показатели и в водной среде. Палагин Г.С. и Куроцапов [2] отмечали положительное влияние добавок портландцемента в количестве 3 –

10% массы гипса на его водостойкость, коэффициент размягчения, а также прочность в начальные сроки твердения. Этим вопросом занимались А.В. Волженский, Р.В. Иванчикова, П.П. Будников, А.В. Ферронская, Г.С. Коган, В.Б. Ратинова, В.И. Стамбулко, Ю.М. Баженов, В.Ф. Коровяков и др. В настоящее время исследования в данной области не прекратились, появление нового оборудования для подготовки сырьевых материалов и более тщательного исследования их свойств, разработки поверхностно-активных веществ для модификации свойств вяжущих стимулирует авторов исследований. Новые способы подготовки материалов позволяют расширять применение техногенных и промышленных отходов в строительных материалах [3, 4].

В ранние сроки твердения композиции гипса и портландцемента дают повышенную прочность, однако через 2 – 3 месяца образцы могут покрыться трещинами или снизить свою прочность. Это объясняется тем, что гидроалюминаты кальция, образующиеся при гидратации портландцемента, вступают в реакцию с гипсом, что дает гидросульфоалюминаты кальция, которые ряд исследователей называют «цементной бациллой» [1]:



Кристаллизуясь в порах уже затвердевших изделий, гидросульфоалюминат кальция вызывает напряжения, которые и приводят к разрушению. Такой эффект характерен только для высокоосновных гидроалюминатов, которые устойчивы при значительной концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в растворе. Так как при более низких концентрациях она не образуется, было предложено введение в гипсоцементные смеси добавок, содержащих активный кремнезем, который вступает во взаимодействие с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, образуя низкоосновные гидросиликаты [5, 6].

Перспективы утилизации стеклобоя в строительных материалах неоднократно рассматривалась многими исследователями. Утилизирование отходов стекла предлагается, как в качестве заполнителей, например, в составах асфальтобетонов, битумоминеральных смесей [7] или эпоксидных композитах [8], для

получения теплоизоляционных материалов [9, 10], а также в качестве одного из компонентов вяжущего [11 – 13].

Целью данной работы являлось получение материала – композиционного гипсового вяжущего (КГВ) – с использованием кремнеземистого компонента в виде порошка из стеклобоя, КГВ должно обладать прочностными показателями и коэффициентом размягчения выше, чем у строительного гипса, используемого в качестве основы вяжущего. Время «жизнеспособности» (время до начала схватывания) формовочной массы на основе данного композиционного гипсового вяжущего должно быть достаточным для работы с ним, изготовления образцов или изделий.

Экспериментальная часть

В работе использовались следующие материалы: гипсовое вяжущее марки Г-5 Б II ЗАО «Самарского гипсового комбината» (ГОСТ 125 – 2018); портландцемент класса ЦЕМ I 32,5 Н производства АО «Липецкцемент» (ГОСТ 31108 – 2020) с активностью 33,6 МПа, кремнеземистая компонент, полученный из боя стекла. Кремнеземистая добавка изготавливалась домолом стеклобоя в лабораторной шаровой мельнице до остатка на сите №008 (не более 15%). Анализировалось влияние следующих добавок: суперпластификатор SikaPlast – 2067LF – водная композиция модифицированных поликарбоксилатных эфиров; пластификатор Master Rheobuild 183 – пластификатор на основе нафталинсульфонатов и специальных модификаторов; Master Poly Need 3040 – суперпластификатор на основе полимеров, содержащий эфиры полиакрила; Полипласт ПК тип S – суперпластификатор на основе поликарбоксилатов.

Физико-механические свойства исходных вяжущих определялись по стандартным методикам, принятым для соответствующих вяжущих. Оценку консистенции и сроков схватывания теста из КГВ в виду его быстрого схватывания и преобладающего содержания в нем полуводного гипса проводили по ГОСТ 23789 – 2018. Прочностные характеристики определялись на образцах

4 × 4 × 16 см. Оценку влияния составляющих композиционного гипсового вяжущего на прочность и водостойкость проводили в возрасте 7 суток.

В процессе исследований последовательно оценивалось влияние компонентов КГВ. В табл. 1 представлены результаты влияния введения добавок поверхностно-активных веществ и цемента на свойства строительного гипса. Рассматривались свойства: нормальная плотность (во всех исследованиях за нормальную плотность принималось количество воды, необходимое для расплыва на вискозиметре Сутгарда 180 ± 5 мм), сроки схватывания, прочностные показатели и коэффициент размягчения.

Таблица 1

Изменения свойств строительного гипса при введении добавок ПАВ и портландцемента

Количество добавки, % от массы гипса	Нормальная плотность, %	Сроки схватывания, мин		Предел прочности, МПа		K _p
		начало	конец	на растяжение при изгибе	при сжатии	
Исходный строительный гипс марки Г – 5 Б II						
0	63	13,0	20,0	3,3	5,1	0,52
SikaPlast – 2067LF						
0,3	51	16,0	22,0	3,1	4,8	0,55
0,6	49	21,0	25,5	2,7	4,7	0,58
0,9	49	23,5	28,0	2,7	4,3	0,60
1,2	45	28,0	34,0	2,5	3,9	0,56
MasterRheobuild 183						
0,2	56	11,5	15,5	3,7	9,0	0,51
0,4	53	9,5	14,0	5,1	9,6	0,57
0,6	50	8,0	12,0	4,9	8,1	0,60
0,8	47	6,5	10,0	4,6	6,3	0,61
Master PolyHeed 3040						
0,2	55	9,0	15,5	4,3	5,5	0,52
0,4	48	8,5	15,5	5,4	7,0	0,60
0,6	45	7,5	12,0	6,0	9,2	0,65
0,8	40	7,0	13,0	7,5	13,5	0,68
Полипласт ПК тип S						
0,2	62	15,0	20,5	3,2	4,5	0,55
0,4	60	16,5	21,0	3,0	4,5	0,57
0,6	60	16,5	22,3	3,0	3,6	0,58
0,8	58	18,0	24,0	2,7	3,4	0,61
1,0	57	18,5	27,0	2,3	3,4	0,53
Портландцемент класса ЦЕМ I 32,5Н						
10	58	10,0	19,5	3,35	5,8	0,55
20	56	9,0	18,0	3,60	6,1	0,62
30	53	7,5	16,0	3,90	6,5	0,62
40	50	6,0	15,0	3,20	5,9	0,58

Введение портландцемента без кремнеземистой добавки и поверхностно-активных веществ дает рост прочностных показателей, однако не существенно влияет на водостойкость образцов, изготовленных из смеси вяжущих, а время формовки значительно снижает.

В табл. 2 приведены результаты влияния двух добавок – суперпластификаторов на водопотребность и прочностные свойства портландцемента. Сведения представлены только для двух добавок, т.к. именно эти добавки в последствии были выбраны для композиционного гипсового вяжущего.

Таблица 2

Влияние суперпластификаторов на свойства портландцемента

Добавка, % от массы це- мента	В/Ц	Средняя плотность, кг/м ³	Предел прочности, МПа	
			на растяжение при изгибе	при сжатии
Портландцемент класса ЦЕМ I 32,5Н				
0	0,50	2175	5,3	33,6
SikaPlast – 2067LF				
0,2	0,45	2380	6,0	43,4
0,4	0,44	2472	6,5	47,3
0,6	0,41	2490	7,4	49,6
0,8	0,42	2460	6,8	47,0
Полипласт ПК тип S				
0,2	0,46	2266	6,5	37,0
0,4	0,39	2422	7,1	38,1
0,6	0,37	2474	7,4	39,0
0,8	0,36	2487	7,5	41,2
1,0	0,36	2465	7,1	39,4

Несмотря на положительные результаты по прочностным показателям и водостойкости (коэффициенту размягчения K_p), приведенным в табл. 1, следует отметить, что при дальнейших исследованиях совместное введение кремнеземистой добавки в смесь строительного гипса и портландцемента сокращает сроки схватывания формовочной массы. Использование добавок поверхностно-активных веществ, повышающих прочностные свойства строительного гипса и его водостойкость, также сокращают его сроки схватывания. Поэтому фактора-

ми, оценка которых проводилась в работе, являются: начало схватывания массы и интервал между началом и концом схватывания. В составе композиционного гипсового вяжущего необходима добавка, увеличивающая сроки схватывания строительного гипса, как преобладающего компонента в смеси. Выбор эффективного количества суперпластификатора основывался на оценке сроков схватывания композиционного гипсового вяжущего при различном содержании кремнеземистого компонента, т.к. полученные составы должны иметь достаточное время формования, т.е. интервал времени от затворения массы водой до начала схватывания.

Исследования проводились при содержании портландцемента 30 % от массы вяжущего, количество кремнеземистого компонента (порошок из боя, полученный из боя стекла) рассматривалось в интервале 0 – 20 % от массы портландцемента. По результатам табл. 1 и табл. 2 выбраны добавки – суперпластификаторы: Sika Plast – 2067LF и Полипласт ПК тип S. Данные добавки увеличивают у строительного гипса сроки схватывания и коэффициент водостойкости K_p , а у портландцемента данные добавки дают рост прочностных характеристик (рост предела прочности на сжатие 18 – 40% от прочности бездобавочного портландцемента). Результаты испытаний приведены в табл. 3.

Таблица 3

Влияния суперпластификаторов на формовочную способность КГВ

Количество добавки, % от массы вяжущего	Сроки схватывания, мин							
	начало схватывания				конец схватывания			
	Кремнеземистый компонент, % от массы портландцемента							
	5	10	15	20	5	10	15	20
SikaPlast – 2067LF								
0,3	7,0	8,5	9,0	9,5	10,0	13,0	13,5	13,5
0,6	8,5	9,5	9,5	11,0	12,0	14,5	15,0	16,0
0,9	14,5	18,0	18,5	19,0	16,0	23,5	23,5	24,0
1,2	16,0	20,0	22,0	17,0	18,5	24,0	24,0	23,0
Полипласт ПК тип S								
0,2	6,0	7,5	9,0	9,0	9,0	9,0	11,0	12,5
0,4	6,0	8,0	9,5	9,0	10,5	11,5	14,0	16,0
0,6	8,0	10,5	13,5	15,0	11,0	12,0	14,5	17,5
0,8	9,0	15,5	16,0	18,0	14,0	21,0	22,5	21,5
1,0	10,5	16,0	19,0	19,0	14,0	21,5	24,5	22,0

Из полученных данных по определению сроков схватывания (времени формования) выбирали такое количество добавки – суперпластификатора, которое обеспечивало начало схватывания композиционного гипсового вяжущего не ранее 15 минут с момента затворения массы водой. Также ориентировались на интервал между началом и концом схватывания композиционного гипсового вяжущего, он должен был составлять не менее 5 минут.

Результаты и их обсуждение

На основании полученных данных табл. 3 для дальнейшего исследования композиционного гипсового вяжущего выбраны диапазоны добавок – суперпластификаторов: Sika Plast – 2067LF 0,9 – 1,2 % от массы вяжущего, Полипласт ПК тип S 0,8 – 1,0 % от массы вяжущего. Количество кремнеземистого компонента (порошок из боя стекла) принималось 10 – 15% от массы портландцемента.

Результаты испытаний композиционных гипсовых вяжущих на прочностные показатели и коэффициент размягчения (K_p) для выбранных добавок (суперпластификаторов и количества кремнеземистого компонента (КК)), в диапазоне, удовлетворяющем предъявляемым требованиям по времени формования, представлены в табл. 4.

Таблица 4

Основные свойства композиционных гипсовых вяжущих с применением кремнеземистого компонента из стеклобоя

Количество добавки, % от массы вяжущего	Количество КК, % от массы портландцемента	Нормальная густота, %	Предел прочности, МПа		Коэффициент размягчения
			на растяжение при изгибе	при сжатии	
1	2	3	4	5	6
SikaPlast – 2067LF					
0,9	10	53	8,5	20,6	0,71
	15	55	7,6	15,2	0,67
1,2	10	50	8,3	18,6	0,72
	15	50	6,3	13,8	0,70

1	2	3	4	5	6
Полипласт ПК тип S					
0,8	10	60	7,4	15,5	0,68
	15	61	6,0	12,4	0,55
1,0	10	61	7,1	14,8	0,60
	15	63	5,1	10,6	0,52

В результате подбора компонентов композиционного гипсового вяжущего основываясь на времени формования вяжущего получили составы со значительно улучшенными прочностными характеристиками и показателями водостойкости.

Оптимальными составами КГВ, % по массе, с применением в качестве кремнеземистого компонента тонкомолотого стеклобоя являются:

1) с применением суперпластификатора Sika Plast – 2067LF: строительный гипс 70%, портландцемент 26%, тонкомолотый стеклобой 3%, суперпластификатора 0,9%;

2) с применением суперпластификатора Полипласт ПК тип S: строительный гипс 70%, портландцемент 26%, тонкомолотый стеклобой 3%, суперпластификатора 0,8%.

Заключение. Таким образом, основываясь на свойстве вяжущего – времени формования – получены составы композиционного гипсового вяжущего, сохраняющего технологические преимущества гипса, а именно быстрое твердение и время формования. Представленные составы на основе строительного гипса, портландцемента, кремнеземистой добавки в виде тонкомолотого стеклобоя имеют повышенные свойства: прочность при сжатии 15 – 20 МПа, коэффициент размягчения 0,68 – 0,71. Техничко-экономическим фактором дальнейших разработок и исследования представленного материала является использование в качестве кремнеземистого компонента техногенного отхода – стеклобоя.

Список литературы

1. Пащенко А.А., Сербин В.П., Старчевская Е.А. Вяжущие материалы. Киев: Издательское объединение «Вища школа», 1975. 444 с.
2. Волженский А.В., Ферронская А.В. Гипсовые вяжущие и изделия (технология, свойства, применение). М: Стройиздат, 1974. 328 с.
3. Патент №2426702 С1 Российская Федерация, МПК С04В 11/28, Композиционное гипсовое вяжущее / Сагдатуллин Д.Г., Морозова Н.Н., Хозин В.Б. №2010103254/03; заявл. 01.02.2010; опубл. 20.08.2011, Бюл. №23. 6 с.
4. Рахимов Р.З., Халиуллин М.И., Гайфуллин А.Р. Композиционное гипсовое вяжущее с использованием керамзитовой пыли и доменных шлаков // Строительные материалы. 2012. №7. С. 13-16.
5. Волженский А.В., Стамбулко В.И., Ферронская А.В. Гипсоцементно-пуццолановые вяжущие, бетоны и изделия. М.: Издательство литературы по строительству, 1971. 318 с.
6. Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Строительные минеральные вяжущие материалы. М.: Инфра-Инженерия. 2011. 544 с.
7. Перспективы утилизации и вторичного использования не утилизированных отходов стекла (стеклобоя) в дорожном строительстве / А.В. Барт [и др.] // Инновационная наука. 2020. №12. С. 19-21.
8. Прудков Е.Н., Кузьмина С.В. Оптимизация составов и исследование свойств модифицированных эпоксидных композитов // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. 2010. №4. С. 117-124.
9. Зайцева Е.И. Поризованный теплоизоляционный материал на основе стеклобоя: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.23.05. М., 1998. 22 с.
10. Пузанов А.И. Утилизация стеклобоя путем получения пеносиликатного теплоизоляционного материала: автореф. дис. канд. техн. наук: 03.00.16. Пермь, 2004. 18 с.

11. Клименко В.Г., Павленко В.И., Гасанов С.К. Отходы стеклобоя – как важный компонент композиционных материалов на основе гипсовых вяжущих // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2014. №6. С. 33-38.

12. Патент № 2778880 С1 Российская Федерация, МПК С04В 28/26, С04В 111/27. Стеклощелочное вяжущее / Воронцов В. М., Бессмертный В. С., Баранова А. С. [и др.]. № 2021134166; заявл. 23.11.2021; опубл. 30.08.2022, Бюл. №25. 6 с.

13. Ерофеев В.Т., Богатов А.Д., Богатова С.Н., Казначеев С.В. Строительные материалы на основе отходов стекла // Вестник Мордовского университета. 2008. № 4. С. 70-79.

References

1. Pashchenko A.A., Serbin V.P., Starchevskaya E.A. Binding materials. Kyiv: Publishing Association «Vishcha School», 1975. 444 p.

2. Volzhensky A.V., Ferronskaya A.V. Gypsum binders and products (technology, properties, application). Moscow: Stroyizdat, 1974. 328 p.

3. Patent RF 2426702/ Kompozicionnoe gipsovoe vyajushee [Composite gypsum binder]. Sagdatullin D.G., Morozova N.N., Khozin V.B. Declared 01.02.2010. No. 2010103254/03. Published 20.08.2011. Bulletin No. 23. (In Russian).

4. Rakhimov R.Z., Khaliullin M.I., Gayfullin A.R. Composite gypsum binder using expanded clay dust and blast furnace slags // Construction materials. 2012. No. 7. P. 13-16.

5. Volzhensky A.V., Stambulko V.I., Ferronskaya A.V. Gypsocement-pozzolan binders, concretes and products. Moscow: Publishing house of literature on construction, 1971. 318 p.

6. Dworkin L.I., Dworkin O.L. Construction mineral binding materials. Moscow: Infra-Engineering. 2011. 544 p.

7. Prospects for Disposal and Recycling of Non-Recycled Glass Waste (Glass Glass) in Road Construction/A.V. Bart [and other]//Innovative Science. 2020. No. 12. P. 19-21.
8. Prudkov E.N., Kuzmina S.V. Optimization of compositions and research of properties of modified epoxy composites//Izvestia of Tula State University. Technical sciences. 2010. No. 4. P. 117-124.
9. Zaitseva E.I. Porized thermal insulation material based on glass fiber. Abstract Cand. Diss. (Engineering). Moscow. 1998. 22 p. (In Russian).
10. Puzanov A.I. Recycling of glass fiber by obtaining foam-silicate heat-insulating material. Abstract Cand. Diss. (Engineering). Perm. 2004. 18 p. (In Russian).
11. Klimenko V.G., Pavlenko V.I. Hasanov S.K. Waste of glass fiber – as an important component of composite materials based on gypsum binders//Bulletin of the Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. 2014. No. 6. P. 33-38.
12. Patent RF 2778880 C1/ *Stekloshelochnoe vyajushee* [Glass-absorbing binder]. Vorontsov V. M., Immortal V. S., Baranova A. S. Declared 23.11.2021. No. 2021134166. Published 30.08.2022. Bulletin No. 25. (In Russian).
13. Erofeev V.T., Bogatov AD, Bogatova S.N., Kaznacheev S.V. Construction materials based on glass waste//Bulletin of the University of Mordovia. 2008. No. 4. P. 70-79.

Барковская Светлана Владимировна – канд. техн. наук, доцент кафедры строительства, строительных материалов и конструкций Тульского государственного университета
Терехова Лидия Олеговна – магистрант кафедры строительства, строительных материалов и конструкций Тульского государственного университета

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

УДК 620.179.152:696

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И ДИСПЕРСНОСТИ
НАНОМОДИФИЦИРОВАННОГО ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ
ПРИ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ЕГО ТВЕРДЕНИЯ ДО ОДНОГО ГОДА**

А.О. Безъязычная, Ю.О. Ерусова, О.В. Артамонова, М.А. Шведова*

Воронежский государственный технический университет,

Российская Федерация, 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84

**Адрес для переписки: Ерусова Юлия Олеговна, E-mail: filantina@mail.ru*

Методом рентгеновской дифракции исследовано влияние комплексной наноразмерной добавки на основе частиц SiO₂ на фазовый состав и дисперсность гидратных новообразований цементного камня при продолжительности его твердения до одного года. Установлено, что наноразмерные частицы диоксида кремния, входящие в состав добавки, ускоряют процессы гидратации цемента, а также способствуют формированию низко- и высокоосновных гидросиликатов кальция различного состава, средний размер которых составляет не более 300 нм.

Ключевые слова: цементный камень, наномодифицирование, рентгеновская дифрактометрия, фазовый состав, степень гидратации, размер кристаллитов, прочность на сжатие

**INVESTIGATION OF THE PHASE COMPOSITION AND DISPERSION OF
NANOMODIFIED CEMENT STONE WITH A DURATION OF ITS
HARDENING UP TO ONE YEAR**

Voronezh State Technical University,

Russian Federation, 394006, Voronezh, ul. 20-letia Oktiabria, 84

**Corresponding author: Yuliya O. Erusova, E-mail: filantina@mail.ru*

The effect of a complex nanoscale additive based on SiO₂ particles on the phase composition and dispersion of hydrate neoplasms of cement stone with the duration of its hardening up to one year has been studied by X-ray diffraction. It has been established that nanoscale silicon dioxide particles included in the additive accelerate the hydration processes of cement, and also contribute to the formation of low- and high-base calcium hydrosilicates of various compositions, the average size of which is no more than 300 nm.

Keywords: *cement stone, nanomodification, X-ray diffractometry, phase composition, degree of hydration, crystallite size, compressive strength*

Введение. Направленное управление процессами структурообразования модифицированного цементного камня позволяет получать современные высокотехнологичные цементные композиты, характеризующиеся повышенной устойчивостью к действию внешних факторов а, следовательно, долговременной службой [1].

В настоящее время для модификации структуры цементного камня (для снижения основности образующихся гидросиликатов кальция, уменьшения их дисперсности, снижения пористости, повышения плотности и т.д.) с целью повышения его физико-механических свойств широко используются химические добавки различного состава, природы и морфологии [1, 2]. При этом наиболее часто применяются вещества, содержащие в своем составе частицы аморфизированного диоксида кремния различной степени дисперсности, а также комплексные и многофункциональные добавки на их основе [1]. Особый интерес представляют собой наночастицы диоксида кремния, которые при совместном введении с суперпластификатором способны положительно влиять на форми-

рование структуры и прочность цементного камня на ранних сроках его твердения (28 суток) [3 – 7].

В тоже время, требует изучения вопрос о влиянии наноразмерных частиц SiO_2 на формирование структуры и физико-механические свойства цементного камня на более поздних сроках его твердения (1 год и более). Это обусловлено тем, что химически активные наночастицы SiO_2 могут оказывать как положительное (уплотнение структуры с соответствующим увеличением прочностных характеристик), так и отрицательное (рост напряжений и деформаций, приводящие к разрушению материала) влияние на структурообразование цементного камня при продолжительном твердении.

Анализ научно-технической литературы позволил установить, что имеются несколько работ отечественных исследователей [8 – 11], в которых рассматривается взаимосвязь структуры цементных композитов с их свойствами при продолжительном твердении.

В работах Н.И. Макридина [8 – 10] экспериментально доказано, что дозировка и способ введения суперпластификатора С-3 оказывает значительное влияние на фазовый состав и прочностные свойства цементного камня при продолжительном твердении (до 18 лет).

В работе А.Н. Плугина [11] на основании теоретических представлений о структуре цементного камня и цементных композитов разработана количественная теория их прочности, позволяющая рассматривать вопросы разрушения и долговечности железобетонных конструкций.

Стоит отметить, что исследования, рассматривающие особенности влияния наночастиц на процессы формирования структуры и прочностные свойства цементного камня при длительном твердении отсутствуют.

Цель данной работы состояла в определении фазового состава и дисперсности гидратных новообразований цементного камня, модифицированного комплексной наноразмерной добавкой (КНД) на основе частиц SiO_2 при продолжительности его твердения до одного года.

Экспериментальная часть

В работе исследована наномодифицированная цементная система, для получения которой использовали рядовой портландцемент СЕМ I 42.5 (ГОСТ 30515 – 2016). В качестве воды затворения использовали КНД состава наноразмерные частицы SiO_2 – суперпластификатор марки Sika (на основе поликарбосилатных эфиров). КНД была предварительно получена с помощью золь-гель синтеза, методика которого подробно изложен в работе [12]. Содержание наноразмерных частиц SiO_2 и суперпластификатора в КНД составляет 0,01 % и 0,2% от массы цемента соответственно.

Образцы для испытаний формовали из цементной смеси, полученной путем перемешивания портландцемента с водой затворения, в которую вводили предварительно синтезированную КНД на основе SiO_2 (система Ц – В – КНД). Полученные образцы хранились при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ и относительной влажности окружающей среды 100 %. По прошествии требуемого времени (28 суток и 1 год) для полученных образцов определяли фазовый состав и дисперсность гидратных новообразований, а также прочностные характеристики.

Рентгенодифрактометрическим методом был определен фазовый состав и степень гидратации цементной системы. Исследования проводились на дифрактометре ARL X'TRA (CuK_α - излучение, $\lambda = 1,541788 \text{ \AA}$). Обработку первичных данных осуществляли автоматически с использованием комплекса программ PDWin 4.0 [13].

Расчет степени гидратации наномодифицированной цементной системы проводили путем сравнения её дифрактограмм с дифрактограммой образца исходного цементного клинкера [14]. При этом учитывалось содержание фазы алитаалита $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_3S):

$$C_r(\text{C}_3\text{S}) = \left(1 - \frac{I_{\text{мод}}}{I_0}\right) \cdot 100\% \quad (1)$$

где $I_{\text{мод}}$ – интенсивность дифракционного максимума образцов модифицированного цементного камня; I_0 – интенсивность дифракционного максимума исходного цемента.

Средний размер основных гидратных новообразований цементного камня рассчитывали по дифракционным линиям полученных рентгенограмм по формуле Селякова–Шеррера [15]:

$$D_{\text{ср}} = \frac{k \cdot \lambda \cdot 0.1}{w \cdot \cos \Theta}, \quad (2)$$

где k – поправочный коэффициент (в данном случае равен 1); λ – длина волны рентгеновской трубки (1,54178 Å); 0.1 – поправочный коэффициент для получения размера в нанометрах; w – полуширина, рад.; $\cos \Theta$ – величина равная $\cos(2Tc_g/2)$, рад.

Для уменьшения погрешностей, связанных с инструментальным уширением дифракционных максимумов, расчет размеров частиц проводили с соблюдением условия $2\Theta > 45$.

Для определения предела прочности при сжатии наномодифицированного цементного камня использовали образцы-кубы размером 5×5×5 см. Испытания проводили на универсальной 4-хколонной напольной гидравлической испытательной системе Sates 1500HDS фирмы INSTRON.

Результаты и их обсуждение

Анализ данных (рис. 1, табл. 1), полученных методом рентгеновской дифракции, позволил установить, что основной гидратной фазой наномодифицированной системы через 28 суток твердения является низкоосновный гидросиликат кальция $x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, помимо которого в системе также присутствуют низко- и высокоосновные гидросиликаты кальция $(\text{CaO})_x \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

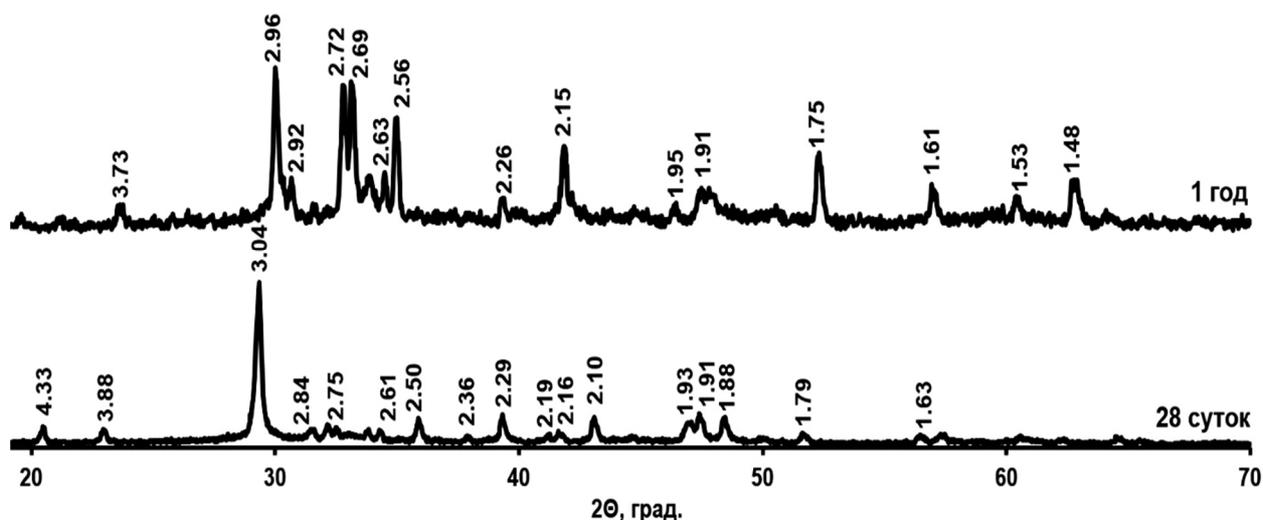


Рис. 1. Рентгенограмма для цементной системы в различные сроки твердения $x\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($d=3,77; 3,34; 3,10; 3,06; 2,97$); $(\text{CaO})_x\cdot\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($d = 4,92; 3,05; 2,93; 2,31; 1,83$); $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($d = 3,80; 3,01; 2,78; 2,50; 2,23$); $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($d = 3,06; 2,94; 2,83; 2,75; 2,43$); $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($d = 3,18; 3,06; 2,75; 2,60; 2,16$); $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($d=3,04; 2,92; 2,48; 2,09; 1,88$)

Через один год от начала твердения (рис. 1, табл. 2) в наномодифицированной цементной системе также, как и через 28 суток, преобладает фаза низкоосновного гидросиликата кальция состава $x\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$. Помимо нее в системе также присутствуют гидратные фазы состава $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 1

Фазовый состав системы Ц – В – КНД (продолжительность твердения 28 суток)

Экспериментальные данные						Эталонные данные			
2θ	d	I	I _{отн}	w	2Тсг	2θ	d	I _{отн}	Модификация
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
20,49	4,33	266,3	10	0,189	20,46	21,20	4,19	40	$3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$
22,96	3,87	164,9	6	0,36	22,99	23,54	3,78	50	$(\text{CaO})_x\cdot\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$
29,32	3,05	2567,2	100	0,281	29,33	29,28	3,05	100	$(\text{CaO})_x\cdot\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$
						29,18	3,06	100	$x\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$
						29,58	3,02	44	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$
31,47	2,84	155,4	6	0,272	31,43	31,96	2,80	80	$(\text{CaO})_x\cdot\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$
32,37	2,77	164,3	6	0,92	32,21	31,62	2,83	100	$3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$
						31,97	2,80	80	$x\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$
						32,56	2,75	100	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$
34,31	2,61	157,7	6	0,139	34,26	34,50	2,60	40	$3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$
						34,36	2,61	75	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
35,88	2,50	296,7	12	0,36	35,94	35,48	2,53	30	$(\text{CaO})_x \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$
39,29	2,29	443	17	0,224	39,37	38,99	2,31	50	$(\text{CaO})_x \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$
						39,52	2,28	20	$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
41,66	2,17	158,7	6	0,27	41,68	41,42	2,18	50	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
						42,23	2,14	30	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$
43,07	2,10	335,5	13	0,36	43,15	43,95	2,06	20	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$
46,94	1,93	292,4	11	0,36	47,03	45,58	1,99	30	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$
47,42	1,92	401,3	16	0,36	47,47	47,09	1,93	40	$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
48,42	1,88	345,9	13	0,36	48,43	49,82	1,83	70	$(\text{CaO})_x \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$
51,64	1,77	164,3	6	0,256	51,71	51,95	1,76	38	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
						52,60	1,74	20	$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Таблица 2

Фазовый состав системы Ц – В – КНД (продолжительность твердения 1 год)

2Θ	Экспериментальные данные					Эталонные данные			
	d	I	I _{отн}	w	2Тсг	2Θ	I _{отн}	d	Модификация
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
23,81	3,73	32	8	0,467	23,95	23,59	10	3,77	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$
						23,41	20	3,80	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
29,94	2,98	100,7	24	0,32	30,05	29,38	60	3,04	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
						29,18	100	3,06	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$
						29,18	80	3,06	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
						29,67	100	3,01	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
30,17	2,95	415,1	100	0,351	30,26	30,08	80	2,97	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$
30,56	2,92	204,4	49	0,009	30,61	30,61	100	2,92	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
						30,40	100	2,94	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
32,96	2,71	130,9	32	0,128	33,04	32,19	60	2,78	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
33,27	2,69	127,8	31	0,193	33,35	33,82	10	2,65	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$
35,06	2,55	83,4	20	0,196	35,08	35,92	60	2,50	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
36,70	2,44	46,9	11	0,352	36,77	36,22	40	2,48	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
						36,99	20	2,43	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
40,10	2,24	66	16	0,309	40,26	40,26	40	2,24	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
40,50	2,22	64,4	16	0,016	40,55	40,44	80	2,23	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
42,03	2,14	285,3	69	0,119	42,08	42,22	30	2,14	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$
						42,64	20	2,12	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
43,87	2,06	58,6	14	0,36	43,96	43,29	60	2,09	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
						43,73	40	2,07	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
47,95	1,89	64,3	15	0,163	48,03	48,14	80	1,89	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
48,28	1,88	65,4	16	0,609	48,418	48,41	80	1,88	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

						48,14	80	1,89	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O
						48,41	60	1,88	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O
51,52	1,77	223,6	54	0,072	51,57	51,63	80	1,77	3CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O
						51,63	60	1,77	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O
52,36	1,74	78,6	19	0,268	52,54	51,63	80	1,77	3CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O
57,16	1,61	60,9	15	0,232	57,20	57,60	40	1,60	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O
63,15	1,47	52,7	13	0,098	65,71	64,73	40	1,44	3CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O

На основании представленных выше данных был осуществлен расчет степени гидратации и размер кристаллитов основных гидратных фаз системы Ц – В – КНД через 28 суток и через 1 год твердения (табл. 3).

Таблица 3

Результаты расчетов для наномодифицированной цементной системы

Фазовый состав и дисперсность гидросиликатов кальция		$\frac{C_{гз}}{R_{сж}}$, % МПа
Модификация	$D_{ср}$, нм	
<i>Продолжительность твердения 28 суток</i>		
$(CaO)_x \cdot SiO_2 \cdot zH_2O$	49,10	$\frac{93}{93}$
$xCaO \cdot SiO_2 \cdot zH_2O$	49,10	
$3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$	70,40	
<i>Продолжительность твердения 1 год</i>		
$xCaO \cdot SiO_2 \cdot zH_2O$	159,00	$\frac{94}{111}$
CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	272,00	
3CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O	73,00	
2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	31,00	

Установлено, что уже через 28 суток от начала твердения значение S_2 наномодифицированной цементной системы составляет 93 %, в то время как в цементной системе без добавок за аналогичный период твердения значение S_2 составляет 75 % [7]. Значение степени гидратации в цементной системе с КНД через 1 год от начала твердения незначительно увеличивается и составляет 94 %.

Через 28 суток от начала твердения основными фазами в структуре наномодифицированного цементного камня являются высокодисперсные низкоосновные гидросиликаты кальция со средним размером частиц 50 нм. По данным

работы [16] эти кристаллы обладают высокой плотностью и прочностью, что и определяет высокие прочностные свойства наномодифицированной цементной системы уже через 28 суток твердения ($R_{сж} = 93$ МПа). При этом, через 28 суток от начала твердения, также фиксируется небольшое количество высокоосновного гидросиликата кальция состава $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$, со средним размером частиц 70 нм.

Через 1 год от начала твердения в наномодифицированной цементной системе наблюдается рост кристаллов низкоосновных гидросиликатов кальция состава $xCaO \cdot SiO_2 \cdot zH_2O$ и $CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ до 160 – 270 нм, соответственно. При этом фиксируется образование новых фаз высокоосновных гидросиликатов кальция со средним размером частиц 30 – 70 нм. Однако, преобладание на данном этапе твердения тоберморитоподобной фазы $CaO \cdot SiO_2 \cdot zH_2O$, а также небольшая дисперсность всех гидратных фаз, фиксирующихся в наномодифицированной цементной системе, обеспечивает ей высокую прочность при сжатии 111 МПа.

Таким образом, в цементной системе при введении КНД наблюдается ускорение процессов гидратации цемента. При этом, происходит формирование структуры, преимущественно из низкоосновных гидросиликатов кальция с небольшим размером кристаллитов. Данные процессы обусловлены действием наноразмерных частиц SiO_2 , которые обладая высокой поверхностной энергией, и являясь химически активными, выполняют, во-первых, роль центров зародышеобразования новых гидратных фазы с последующим снижением их основности, а, во-вторых, каталитическую роль в реакциях гидратации цемента.

Заключение. На основании рентгенодифрактометрических исследований определен качественный состав и рассчитаны размеры кристаллитов основных гидратных фаз наномодифицированного цементного камня. Выявлено ускорение процессов гидратации наномодифицированной цементной системы в 1,2 раза по сравнению с эталонной системой без добавок через 28 суток от начала твердения. Установлено, что фазовый состав цементной системы с КНД как через 28 суток, так и через 1 год от начала твердения характеризуется наличием

типичных фаз низко- и высокоосновных гидросиликатов кальция, среди которых преобладающей является фаза низкоосновного тоберморитоподобного гидросиликата кальция состава $x\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$. При этом дисперсность установленных фаз не превышает 300 нм, что обеспечивает наномодифицированной цементной системе высокие прочностные свойства как на начальном этапе твердения, так и по прошествии одного года.

Список литературы

1. Шведова М.А., Артамонова О.В. Особенности формирования цементных композиционных материалов при микро- и наномодифицировании многокомпонентными добавками // *Химия, физика и механика материалов*. 2021. № 4 (31). С. 4-29.
2. Ратинов В.Б., Розенберг Т.И. Добавки в бетон. М.: Стройиздат, 1989. 188 с.
3. Потапов В.В., Ефименко Ю.В., Горев Д.С. Модифицирование бетона гидротермальным нанокремнеземом // *Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал*. 2019. Т. 11. № 3. С. 248-265.
4. Тюкавкина В.В., Касиков А.Г., Гуревич Б.И. Структурообразование цементного камня, модифицированного добавкой нанодисперсного диоксида кремния // *Строительные материалы*. 2018. № 11. С. 31-35.
5. Fernández J.M., Duran A., Navarro-Blasco I., et al. Influence of nanosilica and a polycarboxylate ether superplasticizer on the performance of lime mortars // *Cement and Concrete Research*. 2013. V. 43. P. 12-24.
6. Reches Y. Nanoparticles as concrete additives: Review and perspectives // *Construction and Building Materials*. 2018. V. 175. P. 483-495.
7. Артамонова О.В., Славчева Г.С., Чернышов Е.М. Эффективность применения комплексных наноразмерных добавок для цементных систем // *Неорганические материалы*. 2017. Т. 53. №10. С. 1105-1110.
8. Макридин Н.И., Максимова И.Н., Овсюкова Ю.В. Долговременная прочность модифицированной структуры цементного камня. Часть 1 // *Строительные материалы*. 2010. № 10. С. 74-77.

9. Макридин Н.И., Овсяюкова Ю.В. Изменение конструкционной прочности модифицированной структуры цементного камня во времени // Региональная архитектура и строительство. 2011. № 2. С. 36-41.

10. Макридин Н.И., Тараканов О.В., Максимова И.Н., и др. Фазовый состав и механические свойства модифицированной структуры цементного камня многолетнего твердения // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. 2013. № 31-2 (50). С. 136-143.

11. Плугин А.Н., Плугин А.А. Коллоидно-химические основы прочности и долговечности бетона и конструкций // Строительные материалы. 2007. № 7. С. 68-71.

12. Артамонова О.В. Синтез наномодифицирующих добавок для технологии строительных композитов: монография. Воронеж: Воронежский ГАСУ, 2016. 100 с.

13. JCPDS – International Centre for Diffraction Data [Электронный ресурс]. © 1987 – 1995. JCPDS – ICDD. Newtown Square, PA. 19073. USA.

14. Bullard J.W., Jennings H.M., Livingston R.A. Mechanisms of Cement Hydration // Cement Concrete Research. 2011. V. 41. P. 1208-1223.

15. Ковба Л.М. Рентгенография в неорганической химии. М.: МГУ, 1991. 255 с.

16. Самченко С.В. Формирование и генезис структуры цементного камня: монография. Москва: НИУМГСУ, 2016. 284 с.

References

1. Shvedova M.A., Artamonova O.V. Osobennosti formirovaniy acementnykh kompozicionnykh materialov pri mikro- i nanomodificirovani i mnogo komponentny-mi dobavkami [Features of the formation of cement composite materials during micro- and nanomodification with multicomponent additives] // Himiya, fizika imekhanika materialov [Chemistry, physics and mechanics of materials]. 2021. No. 4 (31). P. 4-29. (in Russian).

2. Ratinov V.B., Rozenberg T.I. *Dobavki v beton* [Additives in concrete]. Moscow, Strojizdat, 1989. 188 p. (in Russian).
3. Potapov V.V., Efimenko Yu.V., Gorev D.S. *Modificirovanie betona gidrotermal'nym nanokremnezemom* [Modification of concrete with hydrothermal nanosilicon] // *Nanotekhnologii v stroitel'stve: nauchnyj internet-zhurnal* [Nanotechnologies in construction: scientific online journal]. 2019. V. 11. No. 3. P. 248-265. (in Russian).
4. Tyukavkina V.V., Kasikov A.G., Gurevich B.I. *Strukturoobrazovanie cementnogo kamnya, modificirovannogo dobavkoj nanodispersnogo dioksida kremniya* [Structure formation of cement stone modified with the addition of nanodisperse silicon dioxide] // *Stroitel'nyematerialy* [Building materials]. 2018. No. 11. P. 31-35. (in Russian).
5. Fernández J.M., Duran A., Navarro-Blasco I., et al. *Influence of nanosilica and a polycarboxylate ether superplasticizer on the performance of lime mortars* // *Cement and Concrete Research*. 2013. V. 43. P. 12-24.
6. Reches Y. *Nanoparticles as concrete additives: Review and perspectives* // *Construction and Building Materials*. 2018. V. 175. P. 483-495.
7. Artamonova O.V., Slavcheva G.S., Chernyshov E.M. *Effectiveness of combined nanoadditives for cement systems*. *Inorganic Materials*. 2017. 53. No 10. P. 1080-1085.
8. Makridin N.I., Maksimova I.N., Ovsyukova Yu.V. *Dolgovremennay aprochnost' modificirovannoj struktury cementnogo kamnya. Chast' 1* [Long-term strength of the modified cement stone structure. Part 1] // *Stroitel'nyematerialy* [Building materials]. 2010. No. 10. P. 74-77. (in Russian).
9. Makridin N.I., Ovsyukova Yu.V. *Izmenenie konstrukcionnoj prochnosti modificirovannoj struktury cementnogo kamnya vo vremeni* [Change in the structural strength of the modified cement stone structure over time] // *Regional'naya arhitektura i stroitel'stvo* [Regional architecture and construction]. 2011. No. 2. P. 36-41. (in Russian).
10. Makridin N.I., Tarakanov O.V., Maksimova I.N., et al. *Fazovyj sostav i mekhanicheskie svojstva modificirovannoj struktury cementnogo kamnya mnogoletnego tverdeniya* [Phase composition and mechanical properties of the modified

structure of cement stone of long-term hardening] // Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo arhitekturno-stroitel'nogo universiteta. Seriya: Stroitel'stvo i arhitektura [Bulletin of the Volgograd State University of Architecture and Civil Engineering. Series: Construction and Architecture]. 2013. No. 31-2 (50). P. 136-143. (in Russian).

11. Plugin A.N., Plugin A.A. Kolloidno –himicheskie osnovy prochnosti i dolgovechnosti betona i konstrukcij [Colloidal-chemical bases of strength and durability of concrete and structures] // Stroitel'nyematerialy [Building materials]. 2007. No. 7. P. 68-71. (in Russian).

12. Artamonova O.V. Sintez nanomodificiruyushchih dobavok dlya tekhnologii stroitel'nyh kompozitov [Synthesis of nanomodifying additives for building composites technology]. Voronezh. Voronezhskij GASU. 2016. 100 p. (in Russian).

13. JCPDS – International Centre for Diffraction Data [Electronic resource]. © 1987 – 1995. JCPDS – ICDD. Newtown Square, PA. 19073. USA.

14. Bullard J.W., Jennings H.M., Livingston R.A. Mechanisms of Cement Hydration // Cement Concrete Research. 2011. V. 41. P. 1208-1223.

15. Kovba L.M. Rentgenografiya v neorganicheskoj himii [X-ray diffraction in inorganic chemistry]. Moscow: MGU, 1991. 255 p. (in Russian).

16. Samchenko S.V. Formirovanie i genesis struktury cementnogo kamnya: monografiya [Formation and genesis of the cement stone structure]. Moscow: NIUMGSU, 2016. 284 p. (in Russian).

Безъязычная Александра Олеговна – студентка 2-го курса, группа БСМ-211 строительного факультета Воронежского государственного технического университета

Ерусова Юлия Олеговна – студентка 2-го курса, группа БСМ-211 строительного факультета Воронежского государственного технического университета

Артамонова Ольга Владимировна – д-р техн. наук, профессор кафедры химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета

Шведова Мария Александровна – младший научный сотрудник Высшей школы строительного материаловедения (АРСК) Воронежского государственного технического университета

ОБЗОР СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ ЛЕЧЕНИЯ ПЕРИИМПЛАНТИТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИМПЛАНТОВ, ИМЕЮЩИХ АНТИМИКРОБНУЮ МОДИФИКАЦИЮ ПОВЕРХНОСТИ

А.И. Отченашенко^{1}, В.В. Корнеева², М.С. Букша³*

¹*Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»
(Московский инженерно-физический институт),*

Российская Федерация, 115409, г. Москва, Каширское ш., д. 31

²*Воронежский государственный технический университет,*

Российская Федерация, 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, д. 84

³*Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко,*

Российская Федерация, 394000, г. Воронеж, ул. Студенческая, 10

**Адрес для переписки: Отченашенко Александр Иванович,
E-mail: alot.zte@gmail.com*

Периимплантит – это воспалительное заболевание мягких и твердых тканей, окружающих оссеоинтегрированные импланты, которое приводит к прогрессирующему повреждению костной ткани. Микроорганизмы в полости рта могут прилипнуть ко всем типам поверхностей из-за производства многочисленных адгезивных элементов. Внутренние свойства материалов будут влиять не только на количество микроорганизмов, но и на их профиль и силу прилипания к поверхности материала. С этой точки зрения, исследование уменьшения прилипания патогенных микроорганизмов к зубным имплантам и их компонентам должно быть весьма важным в имплантологии. Биоматериалы, являющиеся носителями антимикробных веществ, привлекают особое внимание в качестве покрытий на дентальных имплантах, чтобы предотвратить и лечить периимплантит. Одним из примеров является использование полимерных материалов, например, с высоким содержанием антимикробных компонентов, таких как фтор или титан. Такие полимеры могут иметь преимущество по сравнению с металлическими нанопленками в отношении безопасности и биосовместимости. Текущие исследования касаются использования биоматериалов, которые содержат антимикробные вещества или

© Отченашенко А.И., Корнеева В.В., Букша М.С., 2023

компоненты, такие как керамика, гидрогель, гель и эластомеры. Одним из перспективных подходов является использование биоматериалов с антимикробными функциями, такими как фториды, фторопласты, серебряные наночастицы и т. д. Однако, пока нет единого подхода, который может полностью предотвратить периимплантит и обеспечить длительную эффективность.

Ключевые слова: биоматериалы, зубные имплантаты, периимплантит

TREATMENT OF PERI-IMPLANTITIS USING TITANIUM IMPLANTS WITH ANTIMICROBIAL SURFACE MODIFICATION

A.I. Otchenashenko^{1}, V.V. Korneeva², M.S. Buksha³*

¹National Research Nuclear University «MEPhI»

(Moscow Engineering Physics Institute),

Russian Federation, 115409, Moscow, Kashirskoe sh., 31

²Voronezh State Technical University,

Russian Federation, 394006, Voronezh, ul. 20-letia Oktiabria, 84

³Voronezh State Medical University,

Russian Federation, 394000, Voronezh, ul. Studencheskaya str. 10

**Corresponding author: Alexander I. Otchenashenko, E-mail: alot.zte@gmail.com*

Periimplantitis is an inflammatory disease of soft and hard tissues surrounding osseointegrated implants, which leads to progressive damage to the bone tissue of the dental gum. Microorganisms in the oral cavity can adhere to all types of surfaces due to the production of numerous adhesive elements. The internal properties of the materials will affect not only the number of microorganisms, but also their profile and the strength of adhesion to the surface of the material. From this point of view, the study of reducing the adhesion of pathogenic microorganisms to dental implants and their components should be carried out within the framework of modern concepts of rehabilitation in implantology. Biomaterials, which are carriers of antimicrobial substances, attract special attention as coatings on dental implants in order to prevent and treat peri-implantitis. One example is the use of polymeric materials, for example, with a high content of antimicrobial components,

such as fluorine or titanium. Such polymers may have an advantage over metallic nanofilms in terms of safety and biocompatibility. Current research focuses on the use of biomaterials that contain antimicrobial substances or components such as ceramics, hydrogel, gel and elastomers. One of the promising approaches is the use of biomaterials with antimicrobial functions, such as fluorides, fluoroplastics, silver nanoparticles, etc. However, there is no single approach that can completely prevent peri-implantitis and ensure long-term effectiveness.

Keywords: biomaterials, dental implants, peri-implantitis

Введение. Обычно выпавшие зубы заменяют зубными имплантатами, но в результате их использования возрастает количество биологических осложнений, которые могут возникнуть до, во время или после их вставки [1]. Осложнения, которые влияют на ткань вокруг имплантатов, называются периимплантным мукозитом и периимплантитом [2]. Периимплантный мукозит является предварительной стадией инфекционного процесса, который может привести к периимплантиту, во время которого возникает воспалительный процесс, вызванный биопленкой. Это можно диагностировать по кровотечению и визуальным признакам воспаления, ограниченных мягкими тканями [3].

Периимплантит это заболевание, похожее на пародонтит, которое может вызывать резорбцию кости и в итоге приводить к потере импланта [4]. Исследования показывают, что у 20% пациентов, которые установили имплантат, в течение 5-10 лет возникает проблема с инфекцией. Врачи все чаще сталкиваются с вопросом, как предотвратить и лечить периимплантит [5]. Очень важным фактором, который влияет на риск возникновения периимплантита, является взаимодействие между материалом и бактериями, которые формируют биопленку [6]. Таким образом, все физические и химические факторы, связанные с имплантацией зубов, могут повлиять на риск возникновения периимплантита и возможности его лечения [7].

Для успешной борьбы с периимплантным заболеванием, важным является правильный диагноз. Успех имплантации определяется как отсутствие утраты костной массы за пределами изменений на уровне гребня кости [8]. Иссле-

дователи утверждают, что околоимплантные ткани могут быть здоровыми вокруг имплантатов с различным уровнем поддержки кости [9]. Открытые поверхности зубных имплантатов, которые находятся в ротовой полости, также играют важную роль в регулировании адаптивных поведений видов бактерий, становясь основой для их колонизации. Компоненты поддесневых имплантатов все более важны для сохранения имплантатов из-за их близости к мягким и твердым тканям [10].

Это вызвало создание новых биоматериалов, их модификацию, переработку и улучшение функций. Рассмотрим источники, в которых описываются новые варианты профилактики и лечения периимплантных инфекций с учетом биоматериалов.

Использование современных биоматериалов для защиты от прогрессирующего периимплантита

Биоматериалы на основе титана для зубных имплантатов: дизайн и инженерные концепции. Титан широко применяется как биоматериал в лечении зубных имплантатов, служащий материалом для винтового соединения имплантата и абатмента. Несмотря на подходящие механические и биологические свойства, антимикробная активность титана недостаточна для предотвращения колонизации микроорганизмами. Это является основной причиной потери имплантата.

Микроорганизмы всегда являются причиной воспалительных реакций. Несмотря на наличие других факторов, как клиническая история пациента и недостаточный контроль налета [11], любое осложнение, которое приводит к накоплению микробов, увеличивает риск возникновения периимплантита. Дизайн и структура зубных имплантатов имеют важное значение для здоровья тканей вокруг имплантата. Расположение и геометрия имплантата влияют на распределение нагрузок и напряжений в соединительных тканях. Если нет инфекции, окклюзионный стресс может вызывать нежелательные реакции в минерализованных тканях из-за естественных процессов костного метаболизма [12]. Научные данные, приведенные в данном обзоре, указывают на связь меж-

ду биологическими осложнениями и риском развития периимплантита в связи с окклюзионной перегрузкой. Хотя окклюзионная перегрузка сама по себе не приводит к образованию карманов, постоянная и излишняя нагрузка на имплантат может повлиять на барьерный эпителий и поверхность абатмента, увеличивая риск микробного заражения [13]. Чрезмерные нагрузки на абатменты и коронки зубных имплантатов могут привести к переломам винтов и нарушению связи между костью и имплантатом, что способствует более легкой колонизации бактерий внутри имплантата [14]. Скопление патогенных микроорганизмов на денальных имплантатах и их компонентах может вызывать воспалительные реакции в периимплантных тканях и индуцировать развитие периимплантита [15]. Следовательно, использование протезных платформ в имплантологии должно быть правильным и специфическим для каждой отдельной клинической ситуации.

Перспективы для профилактики и лечения периимплантита в будущем

Чтобы предотвратить бактериальную колонизацию компонентов зубных имплантатов, металлические наночастицы изучались в качестве потенциального материала покрытия для титановых подложек. Эффективность антимикробных свойств зависит от концентрации наночастиц металлов, однако есть потенциальные опасения по поводу воздействия наночастиц металлов на клетки человека даже при низких концентрациях. Нерешенные вопросы о долгосрочных последствиях цитотоксичности металлических наночастиц инициировали поиск новых способов борьбы с периимплантитом [16].

Это открывает новые возможности для применения противомикробных препаратов, поскольку антибиотики по-прежнему играют решающую роль в лечении инфекционных заболеваний. Используя целенаправленную доставку определенных лекарств, можно снизить резистентность микроорганизмов. Фактические данные подтверждают краткосрочную пользу местного применения антибиотиков для борьбы с воспалением в областях пародонта. Исследования показали, что местное применение антибиотиков, таких как доксициклин, тет-

рациклин, метронидазол и миноциклин, приводит к улучшению глубины зондирования и уменьшению симптомов периимплантита по сравнению с контрольной группой. Кроме того, антимикробные пептиды исследуются в качестве потенциальных методов лечения инфекций полости рта. Для профилактики или лечения периимплантита некоторые биоматериалы могут быть модифицированы таким образом, чтобы они служили барьером против инфекции [17].

Универсальность гидрогелей открыла определенные возможности для их использования в медицинской области. Эти гидратированные полимеры состоят из прочной сети природных или синтетических молекул, которые способны удерживать биологические препараты в своих структурах. Природные полимеры, такие как декстран, хитозан, желатин и фибрин, были тщательно исследованы для изготовления гидрогелей. Синтетические полимеры, такие как поливиниловый спирт (ПВА), полиэтиленгликоль (ПЭГ) и полиакриловая кислота (РАА), также широко используются в производстве гидрогелей. Способность гидрогеля заключать различные противомикробные агенты в многослойную структуру делает его идеальным материалом для покрытия титановых имплантатов, поскольку он обеспечивает местную защиту от бактерий, избегая при этом разрушительного воздействия на рост кости и любых воспалительных реакций. Надежда состоит в том, чтобы разработать антибиотик на основе гидрогеля, который обеспечивал бы защиту от инфекций локализованным и безопасным способом. Исследования *invitro* и *invivo* продемонстрировали многообещающий потенциал гидрогелей в борьбе с инфекциями [18].

Кроме того, метод послойного нанесения покрытия (LbL) предлагает многообещающее решение для преодоления недостатков традиционных методов доставки лекарств при лечении периимплантита. Используя нековалентные взаимодействия между полиэлектролитами и антимикробными агентами, LbL может точно регулировать высвобождение лекарств в соответствии с изменяющимися условиями в периимплантной ткани, такими как уровни pH (рис. 1). Это помогает гарантировать, что лекарства доставляются только тогда, когда и где они необходимы, сводя к минимуму возникновение системных побочных

эффектов. Более того, использование натуральных полимеров и липидов в дополнение к синтетическим полимерам в технологии LbL позволяет создавать биосовместимые и биоразлагаемые покрытия, которые могут эффективно бороться с периимплантитом. В целом, динамичный характер всех систем обеспечивает путь для целенаправленной и эффективной доставки антимикробных веществ для лечения периимплантита.

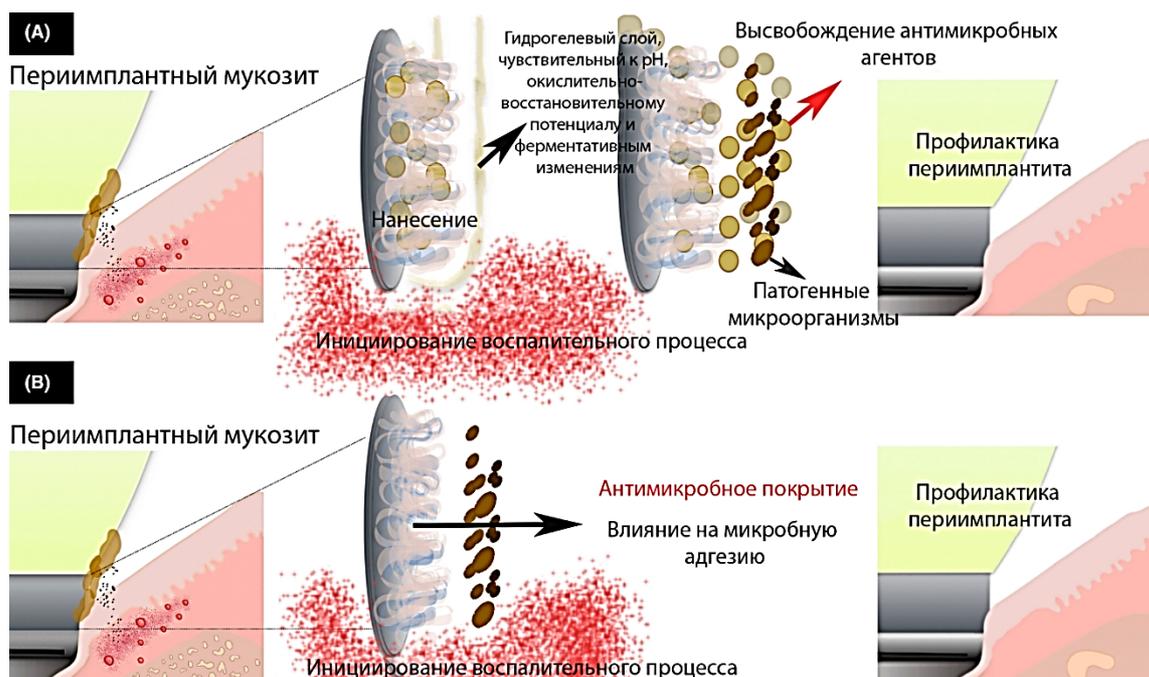


Рис. 1. Предлагаемый антимикробный механизм, предназначенный для профилактики периимплантита. Нанесение биоматериала на подложку Ti для высвобождения антимикробных веществ после инициации воспалительного процесса

Другим способом повышения эффективности и уменьшения побочных эффектов антимикробных веществ является использование гидрогелей, чувствительных к pH. Эти гидрогели способны реагировать на изменения в местной среде, такие как изменения pH, окислительно-восстановительного потенциала или ферментативной активности, которые могут вызвать высвобождение терапевтических препаратов. Например, комбинация поли-2-диизопропиламино-этилметакрилата (PDPA) и полиметакриловой кислоты (PMA) посредством сборки LbL создает капсулы, чувствительные к pH, которые претерпевают переход от гидрофобных к гидрофильным в кислой среде. Это приводит к набуханию капсул и высвобождению препарата. Использование

гидрогелей, таким образом, обеспечивает более контролируемое высвобождение антимикробных агентов, что приводит к улучшению терапевтических результатов. Однако важно тщательно учитывать свойства каждого материала и его взаимодействие с антимикробными агентами, чтобы создать эффективную многослойную систему для имплантируемых устройств.

Для оптимизации функциональных и защитных возможностей покрытий для зубных имплантатов нужны инновационные стратегии, учитывающие как потребности имплантата, так и биологическую реакцию окружающих тканей. Одной из таких стратегий является интеграция обогащенной тромбоцитами плазмы (PRP) в процесс нанесения покрытия. Было показано, что PRP, богатый факторами роста и другими биологически активными молекулами, усиливает прикрепление и пролиферацию эпителиальных клеток на границе имплантат-ткань, образуя барьер против бактериальной инвазии. Добавление антимикробных пептидов к покрытию может обеспечить дополнительную защиту от бактериальной колонизации и повысить общую эффективность покрытия. Интеграция этих биологических компонентов в покрытие имплантата не только обеспечивает улучшенные антимикробные свойства, но и поддерживает естественный механизм уплотнения эпителия, обеспечивая долгосрочную стабильность и успех имплантата.

Однако достижения в области материаловедения и технологий революционизируют подход стоматологов к лечению периимплантита. Например, использование покрытий на основе нанотехнологий с эффективным сочетанием антимикробных агентов, противовоспалительных свойств и биоактивных материалов показывает многообещающие результаты в борьбе с заболеванием и предотвращении его прогрессирования. Эти покрытия создают барьер на поверхности имплантата, который предотвращает прикрепление и рост вредных бактерий, а также способствует естественному процессу заживления. Кроме того, разработка интеллектуальных материалов на основе гидрогеля, способных реагировать на специфические раздражители, такие как изменения pH, окислительно-восстановительный потенциал и ферментативная активность, может по-

мочь контролировать высвобождение терапевтических агентов и предотвращать повторное возникновение заболевания. В конечном счете, цель состоит в том, чтобы предложить долгосрочное решение для лечения периимплантита, которое было бы эффективным и минимально инвазивным, предлагая пациентам более высокое качество жизни.

Для повышения эффективности механического лечения периимплантита был разработан новый подход, который объединяет доставку лекарств с процессом нанесения покрытия LbL (рис. 2). Система LbL предназначена для нанесения стабильной высокой дозы антибиотиков непосредственно на пораженную поверхность имплантата, способствуя росту новой кости и создавая плотную связь между имплантатом и окружающей тканью. Кроме того, химический состав покрытия специально разработан для формирования барьера против проникновения бактерий и стимулирования роста эпителиальной ткани вокруг имплантата. Благодаря своей способности высвобождать лекарственные препараты и универсальной совместимости с полиэлектролитами система LbL демонстрирует большой потенциал для биомедицинских применений и вызвала интерес в научном сообществе.

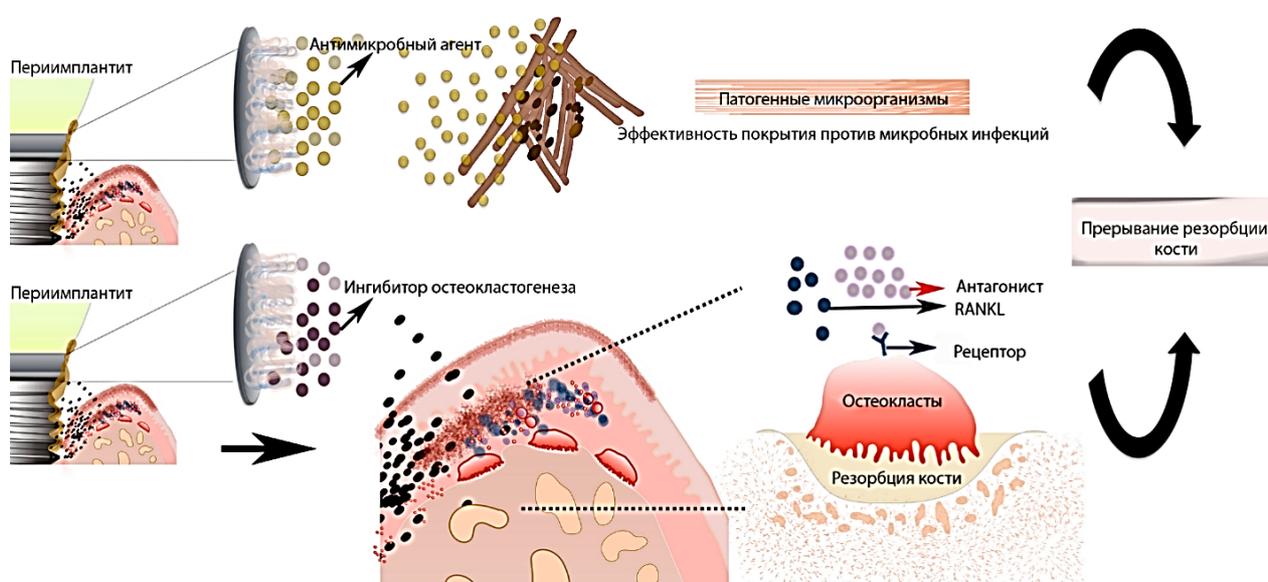


Рис. 2. Предлагаемый антимикробный механизм, предназначенный для лечения периимплантита. Нанесение биоматериала на подложку Ti для высвобождения устойчивой высокой дозы антимикробных веществ в пораженные участки

Более того, способность регулировать иммунный ответ на периимплантит посредством разработки синтетических биоматериалов является растущей областью исследований. Комбинируя антимикробные свойства систем LbL с лекарственными средствами и биологически активированными материалами, возможно, удастся модулировать иммунный ответ и стимулировать регенерацию тканей в месте имплантации. Это ожидается может привести к уменьшению воспаления и прогрессирования периимплантита, а также способствовать заживлению пораженных тканей. Кроме того, такой подход мог бы обеспечить более целенаправленную и контролируемую доставку лекарств в пораженный участок, снижая риск системной токсичности и возникновения устойчивости к антибиотикам. Использование синтетических биоматериалов при лечении периимплантита может предложить инновационную альтернативу традиционным подходам и помочь в профилактике и лечении этого изнурительного состояния полости рта.

Выводы. Для решения растущей проблемы периимплантита применение биоматериалов стало новаторским решением. Благодаря манипулированию физическими и химическими свойствами эти материалы могут снижать адгезию вредных микроорганизмов и выступать в качестве носителей для противомикробных средств. Конечная цель состоит в том, чтобы создать систему, способную к длительному высвобождению множества лекарств, предлагая более комплексный подход к профилактике и лечению периимплантита. Несмотря на достигнутый прогресс, сохраняются проблемы долгосрочной стабильности многослойных покрытий и разработки эффективных механизмов высвобождения лекарственных средств. Дальнейшие исследования в этой области имеют решающее значение в купировании проблемы периимплантита и улучшения результатов лечения пациентов.

Список литературы

1. Чакартчи, Ф., & Шварц, Ф. (2017). Антимикробная эффективность титановых имплантатов, модифицированных поверхностью, против бактерий полости рта: систематический обзор. *Журнал стоматологии*, 53. С. 63-72.
2. Хуан, Ю. Ф., Чжан, Л. Ю., Чен, Ю. Ю., Ван, Ю. И Лю, Ю. Л. (2015). Применение титанового имплантата с антимикробной модификацией поверхности при лечении периимплантита. *Международный журнал устной науки*, 7 (3). С. 156-162.
3. Шибли Р. А., Аль-Хаббал М. Дж. и Дармани Х. (2017). Антимикробные покрытия на титановых зубных имплантатах: обзор литературы. *Журнал стоматологических наук*, 12 (3). С. 177-183.
4. Гарсия-Ногера, Дж., Террерос-Лопес, Л. А., и Мартинес-Гомес, М. П. (2018). Антимикробная эффективность титановых поверхностей, модифицированных наночастицами серебра и диоксида циркония, против бактерий полости рта. *Журнал исследований биомедицинских материалов, часть В: Прикладные биоматериалы*, 106 (4). С. 1058-1066.
5. Хан Б., Хэ Дж., Гао Ю., Вэй С. и Чжан Ю. (2015). Антимикробная активность поверхностей титановых имплантатов, модифицированных наночастицами серебра и композитом, высвобождающим ионы серебра. *Материаловедение и инженерия С*, 49. С. 89-97.
6. Маппарапу, М., & Рамеш, Г. (2016). Антимикробная активность титановых имплантатов, покрытых наночастицами серебра и ионами серебра. *Журнал прикладной биомедицины*, 14 (1). С. 33-42.
7. Поррас-Перес, Дж., Родригес-Лозано, Дж. Дж., и Росалес-Лозано, П. (2016). Антимикробная активность титановых поверхностей, модифицированных наночастицами серебра, против распространенных бактерий полости рта. *Журнал устной науки*, 58 (2). С. 119-125.
8. Скопинская-Вишневецкая, Дж., & Стефанюк, М. (2017). Антимикробные свойства титановых имплантатов, модифицированных серебром и

выделяющими серебро покрытиями. Журнал материаловедения: Материалы в медицине, 28 (5). С. 123.

9. Ким ЫК, Ким Джи, Ким СК, Пак Джей Би. Антимикробные свойства титановых поверхностей, модифицированных физическими и химическими методами. Биоматериалы. 2010 Сентябрь;31(27): 7097-105.

10. Шли М., Хаммерле Ч., Юнг РЕ. Антимикробные модификации поверхности зубных имплантатов. Пародонтология 2000. 2010 Июнь;53(1): 244-66.

11. Кавалджян Л., Алсабиха Н.Х., Алмейда Р.М., Ганем Э. Оценка *invitro* титановых поверхностей, модифицированных анодным окислением и нанотопографией, для улучшения реакции костных клеток и уменьшения бактериальной адгезии. J. Biomed Mater Res B. Приложение Biomater. 2012 Апрель; 100(3): 564-73.

12. Аричак О., Зеллер Дж., Фард С.Г., Борнштейн М.М. Антимикробная модификация поверхности титановых зубных имплантатов с использованием наночастиц серебра. J. Dent. 2013 Октябрь; 41(10): 946-52.

13. Коста КО, Оливейра КТ, Рамос ДК, Леал МБ, Коррер-Собриньо Л, Гимарайнш БФ. Антимикробный эффект модификации поверхности титанового имплантата хлоргексидином. J. Appl Oral Sci. 2012 Ноябрь-декабрь; 20 (6): 738-44.

14. Ван Х, Чжан Л, Сунь У, Ли У, Лю Г. Антибактериальная активность массивов нанотрубок из диоксида титана, полученных методом анодного окисления. J. Biomed Mater Res A. 2005 ноябрь; 75(2): 386-92.

15. Джардино Р., Каросса С., Заван Б., Кастилья Д., Боллеро П. Сравнение *invitro* антибактериальной активности коммерчески чистых титановых поверхностей, обработанных частицами серебра, диоксида титана и диоксида циркония. J Биомедицинский материал Res B. Приложение Biomater. 2009 Октябрь; 90 (2): 420-5.

16. Кантария СК, Дэвис РК, Лав Р.М., Хаддад Г.Г. Антимикробная модификация поверхности титановых имплантатов. J. Dent Res. 2008 Сентябрь; 87(9): 832-7.

17. Си У, ЧжанДжей, Фэн Х, Чжан Х, ЧжанДжей, Цуй Ф. Антимикробный эффект поверхности титанового имплантата, модифицированной тетрафторидом титана. *J. Biomed Mater Res B. Приложение Biomater.* 2011 Июль; 97(1):142-9.

18. Цай У.К., Су Ю.Т., Чен Ю.К., Ли К.К. Антимикробное действие поверхностей титановых имплантатов, обработанных фотокаталитическим диоксидом титана. *J. Biomed Mater Res A.* 2005 ноябрь; 75(2): 292-7.

References

1. Chackartchi, F., & Schwarz, F. (2017). Antimicrobial efficacy of surface-modified titanium implants against oral bacteria: a systematic review. *Journal of dentistry*, 53, 63-72.

2. Huang, Y.F., Zhang, L.Y., Chen, Y.Y., Wang, Y., & Liu, Y.L. (2015). The application of titanium implant with antimicrobial surface modification in the treatment of peri-implantitis. *International journal of oral science*, 7(3), 156-162.

3. Shibli, R. A., Al-Habbal, M. J., & Darmani, H. (2017). Antimicrobial coatings on titanium dental implants: a literature review. *Journal of dental sciences*, 12(3), 177-183.

4. García-Noguera, J., Terreros-López, L. A., & Martínez-Gómez, M. P. (2018). Antimicrobial efficacy of titanium surfaces modified with silver and zirconium dioxide nanoparticles against oral bacteria. *Journal of biomedical materials research Part B: Applied biomaterials*, 106(4), 1058-1066.

5. Han, B., He, J., Gao, Y., Wei, S., & Zhang, Y. (2015). Antimicrobial activity of titanium implant surfaces modified with silver nanoparticles and silver ion releasing composite. *Materials science & engineering C*, 49, 89-97.

6. Mupparapu, M., & Ramesh, G. (2016). Antimicrobial activity of titanium implants coated with silver nanoparticles and silver ions. *Journal of applied biomedicine*, 14(1), 33-42.

7. Porras-Pérez, J., Rodríguez-Lozano, J. J., & Rosales-Lozano, P. (2016). Antimicrobial activity of titanium surfaces modified with silver nanoparticles against common oral bacteria. *Journal of oral science*, 58(2), 119-125.
8. Skopinska-Wisniewska, J., & Stefaniuk, M. (2017). Antimicrobial properties of titanium implants modified with silver and silver-releasing coatings. *Journal of materials science: Materials in medicine*, 28(5), 123.
9. Kim Y.K., Kim J.Y., Kim S.K., Park J.B. Antimicrobial properties of titanium surfaces modified by physical and chemical methods. *Biomaterials*. 2010 Sep; 31(27): 7097-105.
10. Schlee M, Hämmerle C.H., Jung R.E. Antimicrobial surface modifications of dental implants. *Periodontology 2000*. 2010 Jun; 53(1):244-66.
11. Kavaljian L., Alsabeeha N.H., Almeida R.M., Ghanem E. In vitro evaluation of titanium surfaces modified by anodic oxidation and nanotopography for improving bone cell response and reducing bacterial adhesion. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2012 Apr; 100(3): 564-73.
12. Aricak O., Zöller J., Fard S.G., Bornstein M.M. Antimicrobial surface modification of titanium dental implants using silver nanoparticles. *J Dent*. 2013 Oct; 41(10): 946-52.
13. Costa CO, Oliveira CT, Ramos DC, Leal MB, Correr-Sobrinho L, Guimarães BF. Antimicrobial effect of titanium implant surface modification with chlorhexidine. *J Appl Oral Sci*. 2012 Nov-Dec; 20(6): 738-44.
14. Wang X, Zhang L, Sun Y, Li Y, Liu G. Antibacterial activity of titanium dioxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. *J Biomed Mater Res A*. 2005 Nov; 75(2): 386-92.
15. Giardino R, Carossa S, Zavan B, Castiglia D, Bollero P. In vitro comparison of the antibacterial activity of commercially pure titanium surfaces treated with silver, titanium dioxide, and zirconium dioxide particles. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2009 Oct; 90(2): 420-5.
16. Kantharia S.K., Davis R.C., Love R.M., Haddad G.G. Antimicrobial surface modification of titanium implants. *J Dent Res*. 2008 Sep; 87(9): 832-7.

17. Si Y., Zhang J., Feng X., Zhang X., Zhang J., Cui F. Antimicrobial effect of titanium implant surface modified by titanium tetrafluoride. J. Biomed Mater Res B. Appl Biomater. 2011 Jul; 97(1): 142-9.

18. Tsai W C., Hsu Y.T., Chen Y.C., Lee C.K. Antimicrobial effects of titanium implant surfaces treated with photocatalytic titanium dioxide. J Biomed Mater Res A. 2005 Nov; 75(2): 292-7.

Отченашенко Александр Иванович – аспирант кафедры компьютерных медицинских систем Национального исследовательского ядерного университета Московского инженерно-физического института

Корнеева Валерия Владиславовна – канд. техн. наук, доцент кафедры химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета

Букша Максим Сергеевич – студент 6-го курса лечебного факультета Воронежского государственного медицинского университета им. Н.Н. Бурденко

ПЕРСОНАЛИИ

К юбилею Сергея Викторовича Федосова



Сергей Викторович Федосов – доктор технических наук, профессор, академик РААСН. Родился 3 марта 1953 года в городе Иваново в рабочей семье. С отличием закончил Ивановский химико-технологический институт. В 1978 г. защитил кандидатскую диссертацию на тему: «Исследование процессов грануляции минеральных удобрений в аппаратах псевдоожиженного слоя с внутренним рециклом». После защиты диссертации работал над решением научных проблем по направлению «Научные основы разработки процессов, технологий и оборудования для термической обработки дисперсных материалов». За достижения в науке в 1986 г. удостоен звания лауреата областной премии имени академика А. И. Мальцева для молодых учёных. В 1987 году в совете при Ленинградском технологическом институте имени Ленсовета защитил доктор-

скую диссертацию на тему: «Процессы термической обработки дисперсных материалов с фазовыми химическими превращениями».

Работал заведующим кафедрой «Процессы и аппараты химической технологии» Ивановского химико-технологического института (1989-1993 гг.), заведующим кафедрой «Строительное материаловедение и специальные технологии» Ивановского инженерно-строительного института – ныне Ивановского государственного политехнического университета (1994-1996 гг.), ректором Ивановской государственной архитектурно-строительной академии, Ивановского государственного архитектурно-строительного университета (1996-2012 гг.), президент Ивановского государственного политехнического университета (2013-2018 гг.), заведующим кафедрой техносферной безопасности ИВГПУ (2015-2019 гг.), советником при ректорате ИВГПУ по внешним связям (2018-2019 гг.), в настоящее время профессор кафедры «Технологии и организация производства» Национального исследовательского университета «Московский государственный строительный университет», заслуженный деятель науки Российской Федерации, почётный работник высшего профессионального образования Российской Федерации, почётный строитель России, почетный строитель Ивановской области.

В 2001 г. избран членом-корреспондентом Российской академии архитектуры и строительных наук, в 2010 – действительным членом РААСН.

Основные направления научной деятельности С.В. Федосова: тепломассоперенос в технологических процессах строительной индустрии; разработка новых строительных материалов и изделий на базе прогрессивных энерго- и ресурсосберегающих технологий.

Академик РААСН С.В. Федосов – основатель научных школ: «Физико-химические и математические аспекты строительного материаловедения и технологий»; «Разработка новых строительных материалов на базе прогрессивных энерго- и ресурсосберегающих технологий с использованием техногенных отходов», «Термическая обработка материалов в технологических процессах»,

«Процессы коррозионной деструкции строительных материалов и конструкций и разработка методов антикоррозионной защиты».

Автор более 700 опубликованных научных трудов, включая 20 монографий, 21 авторское свидетельство, 13 учебных пособий, 17 патентов на полезные модели и изобретения РФ. Подготовил 26 докторов наук и 76 кандидатов наук.

С.В. Федосов проводит разнообразную общественную работу: член диссертационных советов по защите докторских и кандидатских диссертаций: Д212.063.05, на базе ИГХТУ, г. Иваново, Д 24.2.339.01, на базе МГСУ, г. Москва. Член президиума комитета Российского Союза НИО по проблемам сушки и термовлажностной обработки материалов, главный редактор журналов «Вестник Поволжского государственного технологического университета. Серия: Материалы. Конструкции. Технологии» Республика Марий Эл, г. Йошкар-Ола; «SMART COMPOSITE IN CONSRTUCTION», ЯрГТУ, г. Ярославль; член редколлегии журналов: "Вестник гражданских инженеров" (г. Санкт-Петербург); "Строительство и реконструкция" (г. Орёл); "Региональная архитектура и строительство" (г. Пенза); "Современные наукоёмкие технологии. Региональное приложение" (г. Иваново); с 2018 г. руководитель Верхневолжского представительства Центрального территориального отделения РААСН, объединяющего Ивановскую, Ярославскую, Владимирскую и Костромскую области, входящие в Центральный федеральный округ РФ.

Глубокоуважаемый Сергей Викторович! Ваши коллеги, преподаватели и сотрудники Воронежского государственного технического университета, архитектурно-строительная общественность нашего города сердечно поздравляют Вас со Славным 70-летним Юбилеем.

Мы знаем Вас как крупного ученого и педагога, научного руководителя важнейших проектов, выполняемых в рамках федеральных программ по приоритетным направлениям развития науки, техники и технологии Российской Федерации. Результаты Ваших теоретических и экспериментальных исследований широко известны и получили признательность не только в нашей стране, но и далеко за ее пределами.

От всей души желаем Вам доброго здоровья, бодрости, новых научных и творческих успехов на благо развития строительного комплекса России и подготовки кадров высшей квалификации.

Артамонова Ольга Владимировна – д-р техн. наук, профессор кафедры химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета

Мищенко Валерий Яковлевич - д-р техн. наук, директор Академии развития строительного комплекса Воронежского государственного технического университета

Панфилов Дмитрий Вячеславович – канд. техн. наук, заведующий кафедрой строительных конструкций, оснований и фундаментов имени профессора Ю.М. Борисова Воронежского государственного технического университета

Проскурин Дмитрий Константинович – канд. техн. наук, ректор Воронежского государственного технического университета

Рудаков Олег Борисович – д-р хим. наук, заведующий кафедрой химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета

Юмашева Елена Ивановна - главный редактор научно-технического журнала Строительные материалы (г. Москва).

Научное издание

ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ

Выпуск № 1 (36), 2023

Научный журнал

В авторской редакции

*Дата выхода в свет: 31.03.2023.
Формат 60×84 1/8. Бумага писчая.
Усл. печ. л. 11,4. Уч.-изд. л. 7,5.
Тираж 35 экз. Заказ № 67
Цена свободная*

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»
394006 Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84

Отпечатано: отдел оперативной полиграфии издательства ВГТУ
394006 Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84