

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ: проект Госзадание 10.3091.2017/ПЧ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Старостина И. В., Пендюрин Е. А., Толитченко А. В. Исследование физико-химических свойств шламовых отходов производства феррованадия. Белгород: Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова, №1 (2013), с129-132.
2. Большина Е.П. Экология металлургического производства. Новотроицк: НФ НИТУ «МИСиС», 2012, 155 с.
3. Сидорова. Л.П., Методы очистки промышленных сточных вод. Екатеринбург: ФГАОУ ВПО УрФУ, 2015, 114 с.
4. V. Zabolotskii, N. Sheldeshov, S. Melnikov, Heterogeneous bipolar membranes and their application in electrodialysis, Desalination, 342 (2014) 183–203.

УДК 541.64:662.728

Е.М. Коротких¹, И.В. Полякова², Л.Н. Боровикова²,
А.И. Киппер², О.А. Писарев^{1,2}

(¹ Кафедра медицинской физики ИБСиТ, Санкт-Петербургский политехнический
университет Петра Великого

²Институт высокомолекулярных соединений РАН)

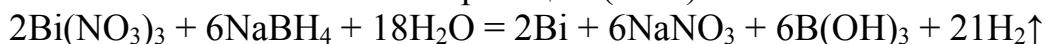
ТРОЙНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ВИСМУТА С β -ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ И ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ ДЛЯ СИНТЕЗА СОРБЕНТОВ С АНТИМИКРОБНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Применение нанобиотехнологий для создания сорбционных материалов для лечения раневых инфекций нацелено на преодоление антибиотикорезистентности микроорганизмов путем эксплуатации специфических свойств наночастиц металлов и позволяет достигать необходимые терапевтические эффекты. В качестве антибактериальных агентов наиболее перспективными являются висмут (Bi) и его соединения, проявляющие высокую антибактериальную активность в отношении *Helicobacter pylori*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli* и *Staphylococcus sp.*. Также показано отсутствие цитотоксичности наночастиц нуль-валентного Bi на эпителиальных клетках и клетках крови человека [1, 2].

Введение в полимерные матрицы Bi (НЧ-Bi) требует разработки метода их стабилизации. При этом должны достигаться две цели: 1 – сохранение функциональности липофильных наночастиц; 2 – создание композитных комплексов, выполняющих функцию лиганда.

В этой связи были разработаны методы стабилизации НЧ-Ві в смеси β -циклогекстирина (β -ЦД) и поливинилпирролидона (ПВП).

Синтез НЧ-Ві осуществлялся при комнатной температуре путем окислительно-восстановительной реакции (ОВР):



Реакцию проводили непосредственно в среде стабилизирующей смеси β -ЦД-ПВП при 1% концентрации стабилизирующей системы в реакционной смеси. Концентрационное соотношение β -ЦД / ПВП (мас% / мас%) варьировалось для установления наиболее оптимальных условий стабилизации наночастиц. Количество реагентов ОВР рассчитывалось таким образом, чтобы конечная концентрация синтезированных НЧ-Ві составляла 0.008 мас%. Последняя соответствовала величине, при которой ранее осуществлялась наиболее оптимальная стерическая стабилизация НЧ-Ві молекулами ПВП [3].

На основании анализа кривых УФ- и видимой спектроскопии, динамического светорассеяния (ДСР) (рис. 1), а также трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) (рис. 2) было установлено, что формирование тройных комплексов липофильных НЧ-Ві с β -ЦД и ПВП могло осуществляться как путем стерической стабилизации при распределении молекул ПВП на поверхности наночастиц, так и при включении наночастиц в гидрофобные полости молекул олигосахарида в зависимости от концентрационного соотношения β -ЦД / ПВП в тройных комплексах Ві- β -ЦД-ПВП.

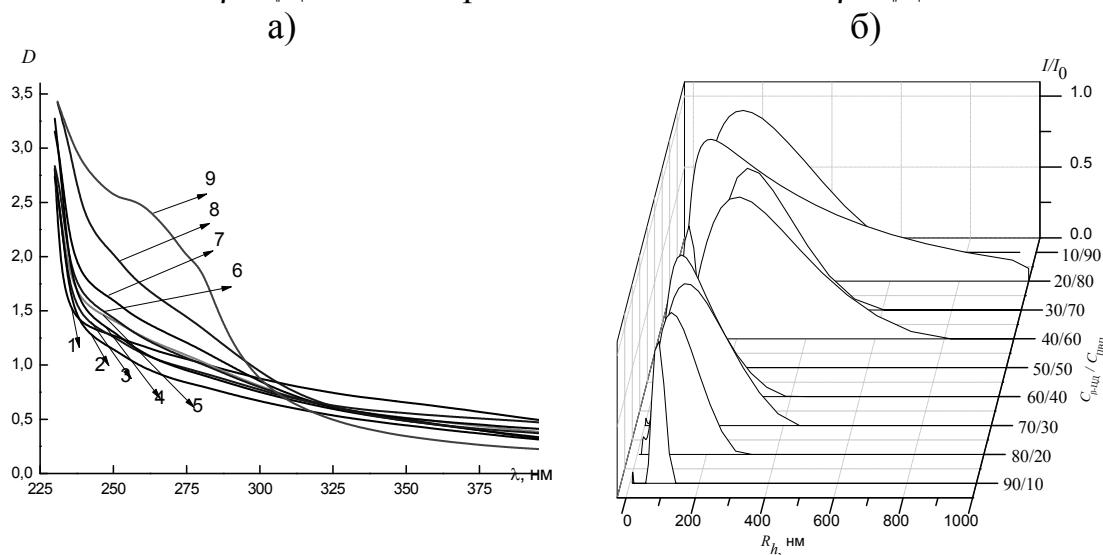


Рис. 1. Влияние концентрационного соотношения β -ЦД / ПВП на спектры поглощения (а): 1 – 90 / 10; 2 – 80 / 20; 3 – 70 / 30; 4 – 60 / 40; 5 – 50 / 50; 6 – 40 / 60; 7 – 30 / 70; 8 – 20 / 80; 9 – 10 / 90 мас% / мас% и интенсивность ДСР коллоидных частиц Ві- β -ЦД-ПВП.

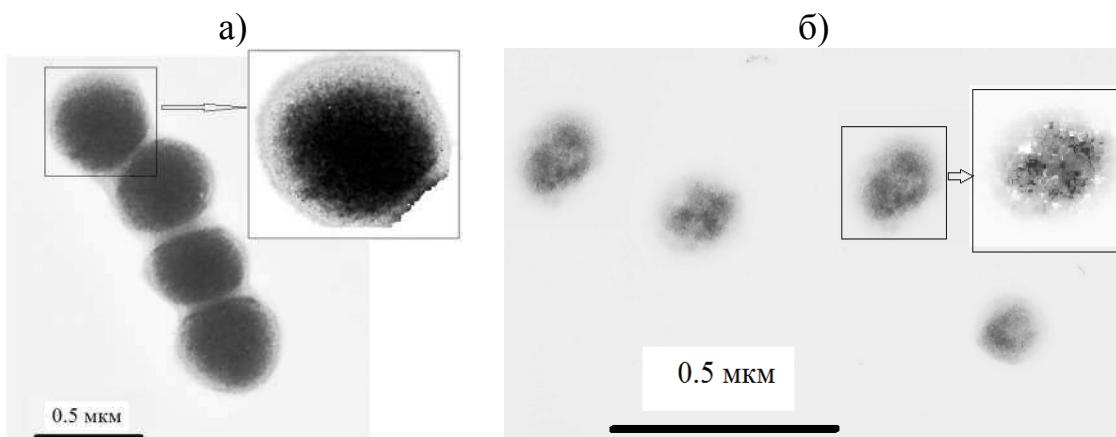


Рис. 2. ТЭМ изображения тройных комплексов Bi- β -ЦД-ПВП при концентрационных соотношениях β -ЦД / ПВП, равных 10 / 90 (а) и 90 / 10 (б) мас%.

Введение тройных нанокомплексов Bi- β -ЦД-ПВП в полимеризационную среду позволило не только модифицировать сорбционную поверхность комплексным лигандом, но также создать условия для протекания реакции сополимеризации в эмульсиях Пикеринга, в которых нанокомплексы выполняли функцию стабилизатора фаз [4].

Для синтеза были использованы комплексы, проявляющие наибольшую агрегативную стабильность и синтезированные при концентрационных соотношениях β -ЦД / ПВП, равных 90 / 10 и 10 / 90 мас% / мас%. Реакция полимеризации осуществлялась непосредственно в водных растворах тройных комплексов в условиях формирования простых эмульсий Пикеринга, в которых мономеры формировали масляную фазу, стабилизируемую тройными комплексами Bi- β -ЦД-ПВП.

При варьировании природы сомономеров (диметакрилата этиленгликоля (ДМЭГ) и гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА)) были синтезированы сорбенты в различной форме – от мелкодисперсного порошка до гелевой, переходящей в стеклообразную при высыхании, структуры.

В виду отсутствия у ДМЭГ функциональных групп, участвующих в реакции поликонденсации, закрепление тройных комплексов в полимерной матрице могло осуществляться либо в результате физических взаимодействий комплексов с ДМЭГ, либо в результате радикальной сополимеризации между акрилатными группами ДМЭГ и винильными концевыми группами мономерных звеньев ПВП. Было установлено, что в ходе полимеризации ДМЭГ в

среде тройных комплексов с β -ЦД / ПВП = 90 / 10 мас% / мас% синтез протекает с образованием мелкодисперсного пудрообразного порошка при выходе сорбента ДМЭГ@ Ві- β -ЦД-ПВП ~ 75 %. В среде тройных комплексов с β -ЦД / ПВП = 10 / 90 мас% / мас% полимеризация ДМЭГ практически не осуществлялась. По всей видимости, при β -ЦД / ПВП = 10 / 90 мас% / мас% амфи菲尔ные свойства тройных комплексов значительно понижались, что ухудшало их эмульгирующую способность и препятствовало полимеризации гидрофобного ДМЭГ в водной среде.

Введение тройных комплексов в полимерную матрицу ГЭМА осуществлялось при радикальной сополимеризации мономеров ГЭМА с винильными радикалами концевых звеньев ПВП и одновременно путем поликонденсации с гидроксильными группами β -ЦД. В отличие от ДМЭГ, синтез композитных матриц на основе ГЭМА протекал в среде обоих тройных комплексов. При этом сорбенты формировались в виде тонкодисперсного эластичного латекса, затвердевающего при высыхании. Выход полимеров при β -ЦД / ПВП = 90 / 10 мас% / мас% и β -ЦД / ПВП = 10 / 90 мас% / мас% составил, ~ 35 % и ~ 22 %, соответственно.

Методами рентгеноструктурного анализа было установлено наличие Ві и Bi_2O_3 в композитных матрицах. Тройной комплекс, синтезированный при β -ЦД / ПВП = 10 / 90 мас% / масс%, формировал лиганд с наночастицами нуль-валентного Ві, а при β -ЦД / ПВП = 90 / 10 мас% / масс% – с наночастицами Bi_2O_3 .

Таким образом, факт присутствия в матрицах ДМЭГ@Ві- β -ЦД-ПВП и ГЭМА@ Ві- β -ЦД-ПВП соединений висмута, проявляющих высокую антибактериальную активность, делает эти сорбенты потенциальным материалом для лечения раневых инфекций. Кроме того, этот способ введения позволяет ввести в матрицы сорбентов β -ЦД в качестве группового специфичного лиганда для компонентов экссудата.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 18-03-00835).

ЛИТЕРАТУРА

1. Hernandez-Delgadillo, R. Effect of bismuth lipophilic nanoparticles (BisBAL NPs) on Erythrocytes / R. Hernandez-Delgadillo, A.R. Badireddy, V. Zaragoza-Magaña, R.I. Sánchez-Nájera, S. Chellam, C. Cabral-Romero // J. Nanomater. 2015. V. 2015. V. 1–15.
2. Hernandez-Delgadillo, R. Cytotoxic effect of lipophilic bismuth dimercaptopropanol nanoparticles on epithelial cells / R. Hernandez-

- Delgadillo, A.R. Badireddy, J.J. Martínez-Sanmiguel, J.F. Contreras-Cordero, G.I. Martinez-Gonzalez, R.I. Sánchez-Nájera, S. Chellam, C. Cabral-Romero // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2016. V. 16. P. 203– 209.
3. Боровикова, Л.Н. Синтез и стабилизация наночастиц висмута в водных растворах / Л.Н. Боровикова, И.В. Полякова, Е.М. Коротких, В.К. Лаврентьев, А.И. Киппер, О.А. Писарев // *Ж. физ. хим.* 2018. Т. 92. № 11. С. 1760–1764.
4. Polyakova, I. Surface molecularly imprinted organic-inorganic polymers having affinity sites for cholesterol / I. Polyakova, L. Borovikova, A. Osipenko, E. Vlasova, B. Volchek, O. Pisarev // *React. and Funct. Polym.* 2016. V. 109. P. 88–98.

УДК 661.832

О.А. Кудина, О.В. Сметанина,
Т. Н. Поткина, В. В. Шевчук
(ИОНХ НАН Беларуси, г. Минск)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗЛОЖЕНИЯ КАРНАЛЛИТА В ПОЛИМИНЕРАЛЬНОЙ РУДЕ

Ранее было изучено растворение карналлитовой руды водой с целью получения хлорида калия [1]. В природе карналлит чаще встречается в составе полиминеральных руд совместно с другими калийно-магниевыми минералами, такими как каинит и кизерит.

Все существующие способы переработки карналлита основаны на большей растворимости хлорида магния по сравнению с растворимостью хлорида калия. Комплексная переработка полиминеральных руд, содержащих хлоридно-сульфатные соли калия, магния и натрия, с целью получения бесхлорного калийного удобрения – сульфата калия, включает стадию разложения карналлита, содержащегося в полиминеральной руде, для удаления хлорида магния.

Получаемый при этом раствор хлорида магния используется для получения металлического магния, а очищенный от хлорида магния хлорид калия с калийно-магниевыми минералами, содержащимися в руде, используется для получения сульфата калия через стадию получения шенита [2].

В связи с этим был изучен процесс разложения карналлитовой составляющей в полиминеральной руде с различным минерологическим составом, с целью получения хлорида калия и