

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»

**Вісник
Національного технічного
університету «ХПІ»**

**Серія:
Хімія, хімічна технологія
та екологія**

№ 1

Збірник наукових праць

Видання засноване у 1961 р.

Харків
НТУ «ХПІ», 2020

MINISTRY OF EDUCATION AND
SCIENCE OF UKRAINE

National Technical University
“Kharkiv Polytechnic Institute”

**Bulletin
of the National Technical
University “KhPI”**

**Series:
Chemistry, Chemical
Technology and Ecology**

No. 1

Collection of Scientific papers

The edition was founded in 1961

Kharkiv
NTU “KhPI”, 2020

Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія =
Bulletin of the National Technical University «KhPI». Series: Chemistry, Chemical Technology and Ecology : зб.
 наук.пр. / Нац. техн. ун-т «Харків. політехн. ін-т». – Харків : НТУ «ХПІ», 2020. – № 1 2020. – 72 с.
 – ISSN 2079-0821.

У збірнику представлені результати досліджень в галузі хімії, хімічної технології та інженерії, харчових технологій, фармацевтичної та промислової біотехнології, екології та ресурсозбереження.

The collection presents the results of research in the field of chemistry, chemical technology and engineering, food technologies, pharmaceutical and industrial biotechnology, ecology and resource saving.

Державне видання.

Свідоцтво Держкомітету з інформаційної політики України КВ №23780-13620Р від 14 лютого 2019 року.

Мова статей – українська, російська та англійська.

Засновник Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут».

Founder National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”.

Редакційна колегія серії:

Відповідальний редактор:

Рищенко І. М., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна.

Відповідальний секретар:

Гапонова О. О., к-т техн. наук, доц., НТУ «ХПІ», Україна.

Editorial staff:

Associate editor:

Ryshchenko Igor, dr. tech. sc., prof. NTU “KhPI”, Ukraine.

Executive secretary:

Gaponova Olena, Ph.D., asst. prof., NTU «KhPI», Ukraine.

Члени редколегії:

Авраменко В. Л., к-т техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Арсеньєва О. П., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Білецький В. С., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Близнюк О. М., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Вед' В. Є., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Гринь Г. І., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Крамаренко В. Ю., д-р хім. наук, доц., НТУ «ХПІ», Україна;

Краснопольський Ю.М., д-р фарм. наук, доц., НТУ «ХПІ», Україна;

Лісачук Г.В., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Мірошніченко Д.В., д-р техн. наук, с.н.с., НТУ «ХПІ», Україна;

Некрасов П. О., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Посохов С. О., д-р хім. наук, НТУ «ХПІ», Україна;

Росіхін В. В., д-р мед. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Сахненко М. Д., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Товажнянський Л. Л., д-р техн. наук, чл.-кор. НАН України, НТУ «ХПІ», Україна;

Тулський Г. Г., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Циганков О. В., д-р хім. наук, НТУ «ХПІ», Україна;

Шабанова Г. М., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Шаповров В. П., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Levitskii Ivan, Doctor of Science, Professor, Belarusian State Technological University, Republic of Belarus;

Fischer, Hans-Bertram, Dr.-Ing., Professor Werkstoffe des Bauens-Betriebsleiter, Bauhaus-Universität Weimar, Fakultät Bauingenieurwesen F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bundesrepublik Deutschland;

Ciak Marek J., Dr. hab. Inż., Prof. UWM, Zakład Inżynierii Materiałów i Procesów Budowlanych, UWM w Olsztynie, Polska;

Rusu Ion Vladimir, Doctor habilitat în Ştiinţe tehnice, Profesor, Universitatea Tehnică a Moldovei, Republica Moldova;

Denafas Gintaras, Dr., Profesor, Associate Prof., Department of Environmental Engineering, Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology, Lithuania;

Volker Hesse, Dr., Geschäftsführer bei Saint-Gobain Ceramic Materials, Germany.

Editorial staff members:

Avramenko Vyacheslav, cd. tech. sc., prof, NTU “KhPI”, Ukraine;

Arsenyeva Olga, dr. tech. sc., prof., NTU “KhPI”, Ukraine;

Biletsky Volodymyr, dr. tech. sc., prof., NTU “KhPI”, Ukraine;

Bliznjuk Olga, dr. tech. sc., prof., NTU “KhPI”, Ukraine;

Ved' Valeriy, dr. tech. sc., prof., NTU “KhPI”, Ukraine;

Gryn Grigoriy, dr. tech. sc., prof., NTU “KhPI”, Ukraine;

Kramarenko Viktor, dr. chem., asst. prof., NTU “KhPI”, Ukraine;

Krasnopolsky Yuriy, dr. Pharm. sc., prof, NTU “KhPI”, Ukraine;

Lisachuk Georgiy, dr. tech. sc., prof., NTU “KhPI”, Ukraine;

Miroshnichenko Denis, dr. tech. sc., NTU “KhPI”, Ukraine;

Nekrasov Pavlo, dr. tech. sc., prof., NTU “KhPI”, Ukraine;

Posokhov Yevgen, dr. chem. sc., asst. prof., NTU “KhPI”, Ukraine;

Rosikhin Vasil, dr. med. sc., prof., NTU “KhPI”, Ukraine;

Sakhnenko Mykola, dr. tech. sc., prof., NTU “KhPI”, Ukraine;

Tovazhnyanskyy Leonid, dr. tech. sc., member-cor. of National Academy of Science of Ukraine, NTU “KhPI”, Ukraine;

Tulskiy Hennadii, dr. tech. sc., prof., NTU “KhPI”, Ukraine;

Tsygankov Alexander, dr. chem. sc., prof., NTU “KhPI”, Ukraine;

Shabanova Galina, dr. tech. sc., prof., NTU “KhPI”, Ukraine;

Shapovrov Valeriy, dr. tech. sc., prof., NTU “KhPI”, Ukraine;

Levitskii Ivan, Doctor of Science, Professor, Belarusian State Technological University, Republic of Belarus;

Fischer, Hans-Bertram, Dr.-Ing., Professor Werkstoffe des Bauens-Betriebsleiter, Bauhaus-Universität Weimar, Fakultät Bauingenieurwesen F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bundesrepublik Deutschland;

Ciak Marek J., Dr. hab. Inż., Prof. UWM, Zakład Inżynierii Materiałów i Procesów Budowlanych, UWM w Olsztynie, Polska;

Rusu Ion Vladimir, Doctor habilitat în Ştiinţe tehnice, Profesor, Universitatea Tehnică a Moldovei, Republica Moldova;

Denafas Gintaras, Dr., Professor, Associate Prof., Department of Environmental Engineering, Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology, Lithuania;

Volker Hesse, Dr., Geschäftsführer bei Saint-Gobain Ceramic Materials, Germany.

Протокол № 2 від 26 травня 2020 р.

Рекомендовано до друку Вченою Радою НТУ «ХПІ»

*М. М. ШОРОХОВ, О. В. СУВОРИН, М. А. ОЖЕРЕДОВА***ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ ТА ІНТЕНСИВНОСТІ ПЕРЕМІШУВАННЯ НА ТЕХНІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХІМІЧНО УТВОРЮВАНОЇ СУСПЕНЗІЇ $PbCrO_4$**

Наведена доцільність застосування в умовах реального виробництва реагентного методу очищення стічних вод промислових підприємств, що містять Cr^{6+} , з використанням як реагент-осаджувача водорозчинних солей Pb^{2+} з утворенням малорозчинної солі $PbCrO_4$. В роботі досліджено вплив температури і інтенсивності перемішування на процес хімічного осадження $PbCrO_4$ в системі H_2CrO_4 - $Pb(CH_3COO)_2$ - H_2O . В якості вихідного речовини використовували водний розчин H_2CrO_4 з концентрацією 100 мг/л (в перерахунок на $Cr(IV)$), який моделює типову промивну воду першої стадії промивання процесу електрохімічного хромування. Як осаджувач використовували насичений при 20 °C водний розчин оксалату свинцю (30,7 г/100 г води). Розчин осаджувача одноразово дозували до хром (VI) - місного розчину, виходячи з таких мольних співвідношень: стехіометричної кількості (100%) і надлишку 120 і 150% для утворення хромату свинцю. Температуру підтримували на рівні: 20, 30, 40, 50 і 60 °C, а швидкість обертання валу мішалки - на рівнях: 0 (без перемішування), 1,4; 2; 2,5 і 3 об/сек. Після дозування розчину - осаджувача отримані суспензії витримували при перемішуванні і заданій температурі протягом 60 хвилин і відстоювали з паралельним проведенням седиментаційного аналізу. Проведеними дослідженнями встановлено, що при температурі 20 ÷ 30 °C і надлишку розчину реагента-осаджувача на рівні 20 ÷ 50% можна отримати залишкові концентрації Cr^{6+} в очищених розчинах близьких до рівня ГДК. Найбільш оптимальна швидкість перемішування суспензій становить 1,5 ÷ 2 об/сек. Дана інтенсивність перемішування сприяє збільшенню швидкості розшарування отримуваної суспензії, дозволяє отримувати осад $PbCrO_4$ з розмірами частинок на рівні 1,4 ÷ 1,6 мкм, не збільшує залишкову концентрацію Cr^{6+} в очищених розчинах. При збільшенні надлишку осаджувача, швидкість росту кристалів $PbCrO_4$ зменшується в порівнянні зі швидкістю утворення зародків. Таким чином, показана доцільність використання водного розчину $Pb(CH_3COO)_2$ як реагента-осаджувача для очищення Cr^{6+} - вмісних стічних вод електрохімічних виробництв.

Ключові слова: хромової кислота, оксалат свинцю, осаджувач, технологічні параметри, залишкова концентрація, рівень ГДК.

*М. Н. ШОРОХОВ, А. В. СУВОРИН, М. А. ОЖЕРЕДОВА***ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИНТЕНСИВНОСТИ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ НА ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХИМИЧЕСКИ ПОЛУЧАЕМОЙ СУСПЕНЗИИ $PbCrO_4$**

Наведена цілосаобразність застосування в умовах реального виробництва реагентного методу очищення стічних вод промислових підприємств, що містять Cr^{6+} , з використанням в якості реагента-осаджувача водорозчинних солей Pb^{2+} з утворенням малорозчинної солі $PbCrO_4$. В роботі досліджено вплив температури і інтенсивності перемішування на процес хімічного осадження $PbCrO_4$ в системі H_2CrO_4 - $Pb(CH_3COO)_2$ - H_2O . В якості вихідного речовини використовували водний розчин H_2CrO_4 з концентрацією 100 мг/л (в перерахунок на $Cr(IV)$), який моделює типову промивну воду першої стадії промивки процесу електрохімічного хромування. Як осаджувач використовували насичений при 20 °C водний розчин оксалату свинцю (30,7 г/100 г води). Розчин осаджувача одноразово дозували до хром (VI) - місного розчину, виходячи з таких мольних співвідношень: стехіометричного кількості (100%) і надлишку 120 і 150% для утворення хромату свинцю. Температуру підтримували на рівні: 20, 30, 40, 50 і 60 °C, а швидкість обертання валу мішалки - на рівнях: 0 (без перемішування), 1,4; 2; 2,5 і 3 об/сек. Після дозування розчину осаджувача отримані суспензії витримували при перемішуванні і заданій температурі в течение 60 хвилин і відстоювали з паралельним проведенням седиментаційного аналізу. Проведеними дослідженнями встановлено, що при температурі 20 ÷ 30 °C і надлишку розчину реагента-осаджувача на рівні 20 ÷ 50% можна отримати залишкові концентрації Cr^{6+} в очищених розчинах близьких до рівня ПДК. Найбільш оптимальна швидкість перемішування суспензій становить 1,5 ÷ 2 об/сек. Дана інтенсивність перемішування сприяє збільшенню швидкості розшарування отримуваної суспензії, дозволяє отримувати осад $PbCrO_4$ з розмірами частинок на рівні 1,4 ÷ 1,6 мкм, не збільшує залишкову концентрацію Cr^{6+} в очищених розчинах. При збільшенні надлишку осаджувача, швидкість росту кристалів $PbCrO_4$ зменшується по порівнянню со швидкістю утворення зародків. Таким чином, показана цілосаобразність застосування водного розчину $Pb(CH_3COO)_2$ як реагента-осаджувача для очищення Cr^{6+} -содержащих стічних вод електрохімічних виробництв.

Ключевые слова: хромовая кислота, оксалат свинца, осадитель, технологические параметры, остаточная концентрация, уровень ПДК.

*M.N. SHOROKHOV, A.V. SUVORIN, M. A. OZHEREDOVA***INFLUENCE OF TEMPERATURE AND INTENSITIVITY OF MIXING ON TECHNICAL CHARACTERISTICS OF THE CHEMICALLY RECEIVED SUSPENSION OF $PbCrO_4$**

The expediency of applying the reagent method for wastewater treatment of industrial enterprises containing Cr^{6+} under conditions of real production using water-soluble salts of Pb^{2+} with the formation of a poorly soluble salt of $PbCrO_4$ was used as a precipitating agent. The effect of temperature and mixing intensity on the chemical deposition of $PbCrO_4$ in the H_2CrO_4 - $Pb(CH_3COO)_2$ - H_2O system is studied. A solution of H_2CrO_4 with a concentration of 100 mg/l (in terms of $Cr(IV)$), which models a typical wash water of the first stage of washing of the process of electrochemical chromium plating, was used as a starting material. An aqueous solution of lead oxalate saturated at 20°C was used as a precipitant (30,7 g/100 g of water). The precipitating solution was dosed once to chromium (VI) - containing solution, based on the following molar ratios: stoichiometric amount (100%) and an excess of 120 and 150% to form lead chromate. The temperature was maintained at the level of: 20, 30, 40, 50, and 60 °C, and the rotation speed of the mixer shaft was maintained at the levels: 0 (without mixing), 1.4; 2; 2.5 and 3 rpm. After dosing the precipitant solution, the resulting suspensions were kept under stirring and at the set temperature for 60 minutes and defended with a parallel sedimentation analysis. Studies have established that at a temperature of 20 ÷ 30 °C and an excess of the precipitating reagent solution of 20 ÷ 50%, it is possible to obtain residual Cr^{6+} concentrations in purified solutions close to the MPC level. The most optimal mixing speed of suspensions is 1.5 ÷ 2 rpm. This mixing intensity helps to increase the separation rate of the resulting suspensions, allows one to obtain a $PbCrO_4$ precipitate with particle sizes of 1.4–1.6 μm, and does not increase the residual Cr^{6+} concentration in purified solutions. With increasing excess of precipitant, the growth rate of $PbCrO_4$ crystals decreases compared to the rate of nucleation. Thus, the feasibility of using an aqueous solution of $Pb(CH_3COO)_2$ as a precipitating reagent for the purification of Cr^{6+} -containing wastewater from electrochemical plants has been shown.

Key words: chromic acid, lead oxalate, precipitant, technological parameters, residual concentration, MPC level.

© М. М. Шорохов, О. В. Суворин, М. А. Ожередова, 2020

Вступ. Сполуки Cr^{6+} мають широке використання у сучасній промисловості: в органічному синтезі вони застосовуються як окиснювачі, у виробництві антикорозійних фарб як пігменти, в шкіряному виробництві - в якості дубильних речовин, в металургії - для виготовлення ферохрому, але найбільше поширення сполуки шестивалентного хрому набули в гальванічному виробництві. Процеси електрохімічного хромування, окислювання та пасивації металів супроводжуються утворенням стічних вод, які вміщують сполуки високоотоксичного Cr^{6+} [1]. Без попереднього очищення до норм ГДК, скидання таких вод в водні об'єкти навколишнього середовища заборонено. Разом з тим в виробничих стічних водах хром має значну цінність, а його вилучення та повторне використання у виробництві може дати значний економічний ефект. Універсальних прийомів очищення виробничих стоків, шлаків від хрому не існує. Вміст хрому в різних відпрацьованих розчинах коливається в широких межах. Великі об'єми розчинів, їх видове різноманіття, іноді низький вміст хрому в них, супутні домішки інших елементів і речовин ускладнюють переробку цих розчинів з метою вилучення хрому, а також очищення стоків від небезпечного компонента. Всі існуючі способи знешкодження хромісних відпрацьованих розчинів переслідують одну мету - уникнути безповоротної втрати хрому і забруднення навколишнього середовища своєю токсичною дією. В роботах [2-4] проаналізовані найбільш поширені у світовій практиці методи очищення водних розчинів від сполук Cr^{6+} .

Постановка проблеми у загальному вигляді та її зв'язок із важливими науковими чи практичними завданнями.

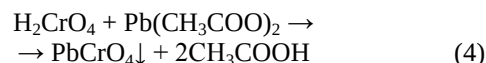
Кожний з розглянутих методів знешкодження має свої явні переваги та недоліки. В роботі [5] показано, що реагентний метод знешкодження Cr^{6+} -вмісних стічних вод, незважаючи на такі явні недоліки, як необхідність використання товарних реактивів та складність досягнення залишкової концентрації Cr^{6+} на рівні нормативів ГДК (0,1 мг/л [6]), не втратив своєї актуальності. Він дозволяє працювати в великому діапазоні параметрів стоків (якісний і кількісний склад, рН і т.д.), що в умовах реального виробництва вельми зручно.

Одним з найбільш ефективних реагентів-осаджувачів при застосуванні реагентного метода знешкодження можуть бути водорозчинні солі Pb^{2+} , використання яких призводить до утворення малорозчинної солі PbCrO_4 [7]. Так, вже при надлишку реагента-осаджувача у 20 – 50% від стехіометрично необхідної кількості, може бути досягнута залишкова концентрація сполук Cr^{6+} , що близька до рівня ГДК для водних об'єктів.

Однак, не менш важливим є визначення впливу таких технологічних параметрів, як температура осадження та ступінь турбулізації на властивості утворюваних суспензій, осадів та залишкову концентрацію Cr^{6+} у відфільтрованих розчинах.

Методика експерименту. Як вихідну речовину використовували розчин H_2CrO_4 з концентрацією 100

мг/л (в поррахунок на Cr^{6+}), що моделює типову промивну воду першої стадії промивки після процесу твердого електрохімічного хромування [8]. Як осаджувач використовували насичений при 20°C водний розчин (30,7 г/100 г води [9]) оксалату свинцю ГОСТ 1027-67 «Свинец (II) уксуснокислий 3-водный. Технические условия». Розчин-осаджувач одноразово дозували до хром(VI)-вмісного розчину, виходячи з таких мольних співвідношень: стехіометричної кількості (100%) та надлишку 120 й 150% для утворення хромату свинцю за реакцією:



Температуру підтримували на рівні ($\pm 0,5^\circ\text{C}$): 20, 30, 40, 50 та 60°C . Швидкість обертання валу мішалки підтримували на рівнях: 0 (без перемішування); 1,4; 2; 2,5 та 3 об/сек. та контролювали за допомогою тахометру. Після дозування розчину осаджувача утворювані суспензії витримували при перемішуванні та заданій температурі протягом 60 хвилин та відстоювали з паралельним проведенням седиментаційного аналізу за методикою, що запропонована в роботі [10]. В освітлених частинах суспензій визначали залишкову концентрацію Cr^{6+} за відомими методиками [11].

Результати дослідження та їх обговорення. Результати виміру залишкових концентрацій Cr^{6+} (середнє значення з 3-х паралельних експериментів) в залежності від мольного співвідношення $\text{Cr}^{6+} : \text{Pb}^{2+}$ при різних температурах проведення експериментів наведені на рис. 1.

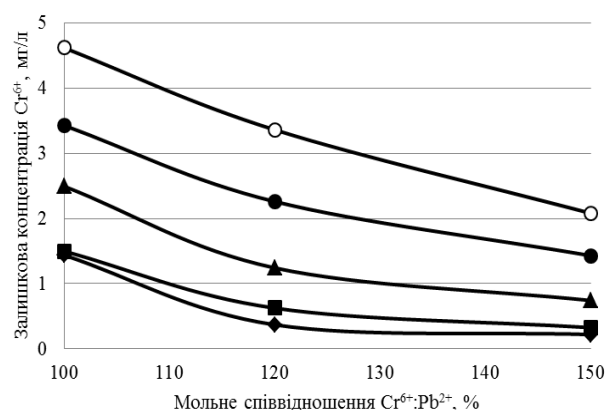


Рисунок 1 – Залежність залишкової концентрації Cr^{6+} від мольного співвідношення $\text{Cr}^{6+} : \text{Pb}^{2+}$ при різних температурах ($^\circ\text{C}$): ◆ – 20; ■ – 30; ▲ – 40; ● – 50; ○ – 60

Приведені дані свідчать, що при температурах $20\div 30^\circ\text{C}$ збільшення надлишку розчину оксалату свинцю від стехіометричної кількості до 50%-го надлишку дозволяє знизити залишкову концентрацію Cr^{6+} з 1,44 мг/л до $0,22\div 0,32$ мг/л, тобто у $\approx 6,5$ разів. Однак подальше поступове підвищення температури до 60°C призводить до збільшення залишкової концентрації до 4,61 мг/л при стехіометричній кількості осаджувача й до 2,1 мг/л при надлишку 60%. Такий характер збільшення залишкової концентрації Cr^{6+} в очищених

розчинах, принципово, відповідає загальній тенденції щодо зростання розчинності хроматів при збільшенні температури [12]. Ці дані також свідчать, що для досягнення залишкових концентрацій Cr^{6+} в очищених розчинах близьких до значень ГДК, осадження необхідно проводити при температурах не більше 30°C . Тому подальші дослідження впливу перемішування реакційного середовища на залишкову концентрацію Cr^{6+} та на властивості отриманих суспензій проводили при температурі $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

На рис. 2 показаний вплив збільшення інтенсивності перемішування на залишкову концентрацію Cr^{6+} в освітлених суспензіях.

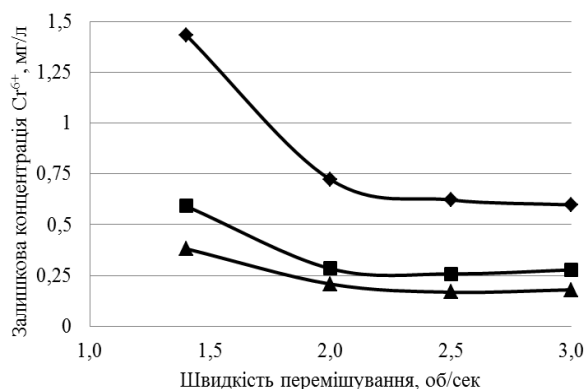


Рисунок 2 – Залежність залишкової концентрації Cr^{6+} від інтенсивності перемішування при різних мольних співвідношеннях $\text{Cr}^{6+} : \text{Pb}^{2+}$ (%): $\diamond$ – 100; $\blacksquare$ – 120; $\blacktriangle$ – 150

Якщо прийняти до уваги результати експериментів, проведених без перемішування, що представлені на рис. 1 для відповідних значень температури та стехіометричного співвідношення $\text{Cr}^{6+} : \text{Pb}^{2+}$, то збільшення швидкості перемішування суспензій від 0 до 1,5 об/сек. не призводить до помітного зменшення залишкової концентрації Cr^{6+} . Найбільше зниження залишкової концентрації Cr^{6+} (у середньому в 2,3 рази) в освітлених частинах всіх досліджуваних суспензій спостерігається при збільшенні швидкості перемішування до $1,5 \div 2$ об/сек. При збільшенні швидкості перемішування від 2,5 до 3 об/сек. для суспензій, отриманих з надлишком осаджувача, навпаки, спостерігається збільшення залишкової концентрації Cr^{6+} приблизно на 6%. Це можна пояснити, що при такій швидкості перемішування відбувається подрібнення кристалів осаду, що утворились в процесі осадження. Це призводить до подальшого зменшення дифузійного опору та підвищення швидкості дифузії і, як кінцевий результат, - збільшення розчинності дрібних кристалів осаду [13].

Залежність швидкості розшарування суспензій від швидкості перемішування суспензій при різних мольних співвідношеннях $\text{Cr}^{6+} : \text{Pb}^{2+}$ та температурі 20°C приведений на рис. 3.

Дані показують, що при проведенні експериментів без витримки суспензій при перемішуванні, швидкість розшарування суспензій не залежить від мольного співвідношення $\text{Cr}^{6+} : \text{Pb}^{2+}$ й становить, в середньому, 10,1 мл/год. Суттєве зменшення швидко-

сті розшарування суспензій відбувається в інтервалі швидкості перемішування $1,4 \div 2$ об/сек. При цьому збільшення мольного співвідношення $\text{Cr}^{6+} : \text{Pb}^{2+}$ від 100 до 150% приводить до зменшення швидкості розшарування суспензій з 1,3 до 1,7 разів. Цей факт свідчить про утворення більш дрібних частинок твердої фази утворених суспензій.

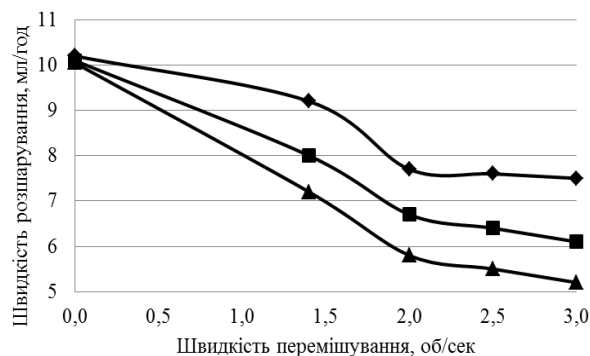


Рисунок 3 – Вплив швидкості перемішування суспензій на швидкість їх розшарування при різних мольних співвідношеннях $\text{Cr}^{6+} : \text{Pb}^{2+}$ (%): $\diamond$ – 100; $\blacksquare$ – 120; $\blacktriangle$ – 150

Подальше збільшення швидкості перемішування від 2 до 3 об/сек практично не впливає на швидкість розшарування суспензій, яка отримана при додаванні до розчину Cr(VI) стехіометричній кількості розчину осаджувача й зменшується ще в 1,1 разів для суспензій, отриманих при надлишку розчину осаджувача 20 та 50 %.

Розрахунок середніх розмірів частинок твердої фази суспензій показав (рис. 4), що у відсутності перемішування, не залежно від кількості подаваного осаджувача, середній розмір частинок утворюваного осаду PbCrO_4 становить $1,61 \div 1,62$ мкм. При швидкості перемішування суспензій 1,4 об/сек та збільшенні кількості розчину осаджувача в досліджених інтервалах відбувається зменшення середнього розміру осаду PbCrO_4 з 1,54 до 1,36 мкм.

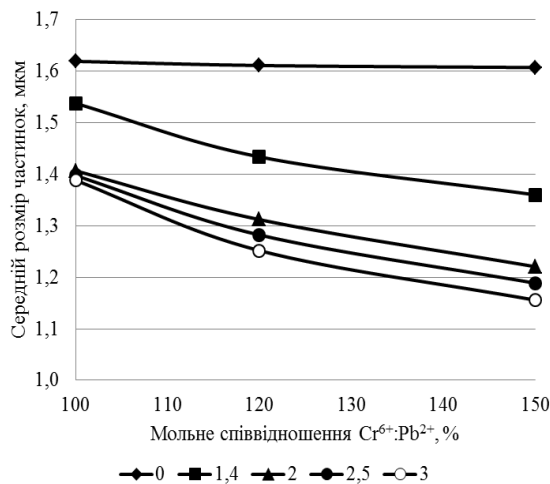


Рисунок 4 – Залежність середнього розміру частинок твердої фази суспензій від мольного співвідношення $\text{Cr}^{6+} : \text{Pb}^{2+}$ при різних швидкостях перемішування (об/сек.): $\diamond$ – 0; $\blacksquare$ – 1,4; $\blacktriangle$ – 2; $\bullet$ – 2,5; $\circ$ – 3

Подальше збільшення інтенсивності перемішування при стехіометричній кількості подаваного розчину осаджувача призводить до зменшення розмірів частинок осаду до $1,41 \text{ мкм}$. А подальше збільшення кількості осаджувача призводить до поступового зменшення розміру частинок утворюваного осаду PbCrO_4 з $1,41$ до $1,22 \div 1,16 \text{ мкм}$.

Одночасне збільшення залишкових концентрацій Cr^{6+} в освітлених частинах суспензій при збільшенні інтенсивності перемішування утворених суспензій від 2 до 3 об/сек та зменшення середніх розмірів частинок утворюваного осаду на $17 \div 20\%$, відбуваються тільки при додаванні надлишку розчину осаджувача. Це свідчить про те, що при збільшенні надлишку осаджувача, швидкість росту кристалів PbCrO_4 зменшується порівняно зі швидкістю утворення зародків, що є характерним для більшості процесів хімічного осадження [14].

Висновки.

Таким чином, проведеними дослідженнями процесів хімічного осадження PbCrO_4 , які протікають в системі $\text{H}_2\text{CrO}_4 - \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{H}_2\text{O}$, показано, що:

1) в інтервалі температур від 20 до 30°C та надлишках розчинів реагенту-осаджувача від 20 до 50% можливо отримати залишкові концентрації Cr^{6+} в очищених розчинах, які всього у $2 \div 4$ рази перевищують ГДК для вод рибогосподарського призначення.

2) підвищення температури процесу хімічного осадження хромату свинцю в дослідженій системі від 20 до 60°C призводить до збільшення залишкової концентрації Cr^{6+} в освітлених частинах суспензій від 7 до 10 разів.

3) найбільш оптимальна швидкість перемішування суспензій складає $1,5 \div 2$ об/сек., що перевищує збільшенню залишкової концентрації Cr^{6+} в очищених розчинах понад $0,2 \text{ мг/л}$ та отримувати осад PbCrO_4 з розмірами частинок на рівні $1,4 \div 1,6 \text{ мкм}$, що сприяє збільшенню швидкості розшарування суспензій.

Список литературы

1. Мамырбаев А.А. Токсикология хрома и его соединений. Актобе: Кокжиек, 2012. 284 с.
2. Виноградов С. С. Экологически безопасное гальваническое производство. ред. проф. В. Н. Кудрявцева; 2-е изд. перераб. и доп. Москва: Глобус, 2002. 352 с.
3. Виноградов С. С., Кругликов С.С. О положительных и отрицательных сторонах электро- и гальванокоагуляционных методов очистки сточных вод. Гальванотехника и обработка поверхности. 2008. Т. 16, № 1. С. 46 - 47.
4. Пляцук Л.Д., Мельник О.С. Анализ технологий очистки гальванических стоков в Украине. Вісник СумДУ. Серія Технічні науки. 2008, № 2. С. 51 - 56.
5. Григоренко Ю.Ю., Шорохов М.М., Суворін О.В., Заїка Р.Г. Оцінка ефективності технологій утилізації Cr^{6+} вмісних стічних вод промислових підприємств на основі SWOT-аналізу. Матеріали XXI міжнар. наук.-техн. конф. «Технологія 2018». Ч. 1. Севастополь: СНУ ім. В. Даля, 2018. С. 83 - 85.
6. Беспамятнов Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Справоч-

- ник. Ленинград: Химия, 1985. 528 с.
7. Шорохов М.М., Суворін О.В., Казаков В.В., Ожередова М.А. Влияние надлишка осаджувача на очищення Cr^{6+} вмісних стічних вод промислових підприємств. Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля, 2018, № 3 (244). С. 109 - 112.
8. Солдкова Л.Н., Кудрявцев В.Н. Электролитическое хромирование. Москва: Глобус, 2007. 191 с.
9. Никольский Б.П., Григоров О.Н., Позин М.Е., Порай-Кошиц Б.А., Рабинович В.А., Рачинский Ф.Ю., Романков П.Г., Фридрихсберг Д.А. Справочник химика / гл. ред. Б.П. Никольский. Москва: Химия, 1964. Т.3. 1008 с.
10. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. Москва: Химия, 1975. 512 с.
11. Клещев Н.Ф., Костыркина Т. Д., Бескова Г.С., Моргунова Е.Т. Аналитический контроль в основной химической промышленности. Москва: Химия, 1992. 272 с.
12. Позин М.Е. Технология минеральных солей. Ленинград: Химия, 1974. 792 с.
13. Брагинский Л.Н., Бегачев В.И., Барабаш В.Н. Перемешивание в жидких средах: Физические основы и инженерные методы расчета. Ленинград: Химия, 1984. 336 с.
14. Вассерман И. М. Химическое осаждение из растворов. Ленинград: Химия, 1980. 208 с.

References (transliterated)

1. Mamyrbayev A.A. Toksikologiya hroma i ego soedinenij. Aktobe: Kokzhiek, 2012. 284 p.
2. Vinogradov S. S. Ekologicheski bezopasnoe gal'vanicheskoe proizvodstvo. red. prof. V. N. Kudryavtseva; 2-e izd. pererab. i dop. Moskva: Globus, 2002. 352 p.
3. Vinogradov S. S., Kruglikov S.S. O polozhitel'nyh i otricatel'nyh storonah jelektro- i gal'vanokoagulyacionnyh metodov ochistki stochnyh vod. Gal'vanotekhnika i obrabotka poverhnosti. 2008. T. 16, № 1. P. 46 - 47.
4. Plyatsuk L.D., Mel'nyk O.S. Analiz tekhnologiy ochystky hal'vanichnykh stokiv v Ukraini. Visnyk SumDu. Seriya Tekhnichni nauky. 2008, № 2. P. 51 - 56.
5. Hryhorenko Yu.Yu., Shorokhov M.M., Suvorin O.V., Zaika R.H. Otsinka efektyvnosti tekhnologiy utylizatsiyi Cr^{6+} vmisnykh stichnykh vod promyslovykh pidpryyemstv na osnovi SWOT-analizu. Materialy XXI mizhnar. nauk.-tekhn. konf. «Tekhnologiya 2018». Ch. 1. Syevyerodonetsk: SNU im. V. Dallya, 2018. P. 83–85.
6. Bespamyatnov G.P., Krotov Yu.A. Predelno dopustimye kontsentratsii himicheskikh veshchestv v okruzhayushey srede. Spravochnik. Leningrad: Himiya, 1985. 528 p.
7. Shorokhov M.M., Suvorin O.V., Kazakov V.V., Ozheredova M.A. Vplyv nadlyshku osadzhuвача na ochyshchennya Cr^{6+} vmisnykh stichnykh vod promyslovykh pidpryyemstv. Visnyk Skhidnoukrayins'koho natsional'noho universytetu im. V. Dallya, 2018, № 3 (244). P. 109 - 112.
8. Solodkova L.N., Kudryavtsev V.N. Jeletroliticheskoe hromirovanie. Moskva: Globus, 2007. 191 p.
9. Nikolskiy B.P., Grigorov O.N., Pozin M.E., Poray-Koshits B.A., Rabinovich V.A., Rachinskiy F.Yu., Romankov P.G., Fridrihsberg D.A. Spravochnik himika / gl. red. B.P. Nikolskiy. Moskva: Himiya, 1964. T.3. 1008 p.
10. Vojuckij S. S. Kurs kolloidnoj himii. Moskva: Himiya, 1975. 512 p.
11. Kleshhev N.F., Kostyrkina T. D., Beskova G.S., Morgunova E.T. Analiticheskij kontrol' v osnovnoj himicheskoy promyshlennosti. Moskva: Himiya, 1992. 272 p.
12. Pozin M.E. Tehnologija mineral'nyh solej. Leningrad: Himiya, 1974. 792 p.
13. Braginskiy L.N., Begachev V.I., Barabash V.N. Peremeshivanie v zhidkikh sredakh: Fizicheskie osnovy i inzhenernye metody rascheta. Leningrad: Khimiya, 1984. 336 p.
14. Vasserman I. M. Himicheskoe osazhdenie iz rastvorov. Leningrad: Himiya, 1980. 208 p.

Поступила (received) 30.01.2020

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Шорохов Михайло Миколайович (Шорохов Михаил Николаевич, Shorokhov Mikhail Nikolayevich) – Східноукраїнський національний університет ім. Володимира Даля, аспірант кафедри хімічної інженерії та екології; м. Северодонецьк, Україна; e-mail: teplopribors@i.ua.

Суворін Олександр Вікторович (Суворин Александр Викторович, Suvorin Alexander Viktorovich) – доктор технічних наук, професор, Східноукраїнський національний університет ім. Володимира Даля, завідувач кафедри хімічної інженерії та екології; м. Северодонецьк, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9251-5017>; e-mail: avsuvin@ukr.net.

Ожередова Марина Анатоліївна (Ожередова Марина Анатольевна, Ozheredova Marina Anatolievna) – кандидат технічних наук, доцент, Східноукраїнський національний університет ім. Володимира Даля, доцент кафедри хімічної інженерії та екології; м. Северодонецьк, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3862-1964>; e-mail: ozheredovama@ukr.net.

*О. Г. ЛЕВИЦЬКА***ОЦІНКА ВИКИДІВ ЗАБРУДНЮЮЧИХ РЕЧОВИН ПРИ СПАЛЮВАННІ МАЛО- ТА ВИСОКОСІРЧИСТИХ МАЗУТІВ**

В статті показана проблема забруднення довкілля при застосуванні мазутів у теплових та енергетичних установках. Використання високосірчистих мазутів для забезпечення роботи теплоелектроцентралей, теплоелектростанцій та котельних у стаціонарному устаткуванні в Україні заборонено з 2018 року. Світовими тенденціями стала потенційна заборона цього виду палива для роботи пересувних джерел викиду, зокрема морського транспорту. Тому метою роботи стало обґрунтування вимог національного законодавства та визначення переваг малосірчистих мазутів у порівнянні із високосірчистими. В статті наведена оцінка викидів шкідливих речовин, зокрема суспендованих твердих частинок, сполук сірки, азоту, вуглецю, ванадію, органічних летких сполук при спалюванні мазутів із різним хімічним складом. Завданнями роботи стала оцінка хімічного складу досліджуваних палив, ефективності роботи очисного устаткування, процесів зв'язування поллютантів золою та розрахунок за визначеними даними коефіцієнтів емісії забруднюючих речовин та величини їх викидів при згорянні тонни палива у топках енергетичного та теплового устаткування. У роботі застосовані розрахункові методи визначення викидів в атмосферне повітря при спалюванні палив на основі показників емісій забруднюючих речовин, що містяться у викиді за методикою Українського наукового центру технічної екології, що розроблена із використанням міжнародних методичних рекомендацій та стандартів. Приведений розрахунок викидів шкідливих речовин при спалюванні мазутів може бути використаний при розробці підприємствами, що забруднюють атмосферне повітря, дозвільних документів. При проведенні порівняльного аналізу виявлені високі значення по викидам діоксиду сірки по високосірчистим мазутам, за іншими показниками викиди забруднюючих речовин при спалюванні різних видів мазутів є схожими. У статті також визначено, що більша частка вуглецю досліджуваних палив переходить у викид діоксиду вуглецю і менша – у викид оксиду вуглецю. Більша частка азоту переходить у викид оксиду азоту і менша – у викид оксиду діазоту. Таким чином, в роботі доведена небезпека високосірчистих мазутів з точки зору викидів сполук сірки, однак при застосуванні технологій щодо зниження вмісту сірки такі мазути можуть застосовуватись на рівні із малосірчистими, оскільки мають схожий якісний і кількісний склад викидів інших забруднюючих речовин.

Ключові слова: мазут, забруднюючі речовини, викид, теплота згорання, показник емісії, сірка.

*Е. Г. ЛЕВИЦКАЯ***ОЦЕНКА ВЫБРОСОВ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ ПРИ СЖИГАНИИ МАЛО- И ВЫСОКОСЕРНИСТЫХ МАЗУТОВ**

В статье показана проблема загрязнения окружающей среды при использовании мазутов в тепловых и энергетических установках. Использование высокосернистых мазутов для обеспечения работы теплоэлектроцентралей, теплоэлектростанций и котельных в стационарном оборудовании в Украине запрещено с 2018 года. Международной тенденцией стал потенциальный запрет использования этого вида топлива для работы передвижных источников выброса, в том числе морского транспорта. Поэтому целью работы стало обоснование требований национального законодательства и определение преимуществ малосернистых мазутов в сравнении с высокосернистыми. В статье приведена оценка выбросов вредных веществ, в том числе суспендированных твердых частиц, соединений серы, азота, углерода, ванадия, органических летучих соединений при сжигании мазутов с разным химическим составом. Задачами работы стала оценка химического состава исследуемых топлив, эффективности работы очистного оборудования, процессов связывания поллютантов золой и расчет по определенным данным коэффициентов эмиссии загрязняющих веществ и величины их выбросов при сгорании тонны топлива в топках энергетического и теплового оборудования. В работе использованы расчетные методы определения выбросов в атмосферный воздух при сжигании топлив на основании показателей эмиссии загрязняющих веществ, содержащихся в выбросе, по методике Украинского научного центра технической экологии, разработанной с использованием международных методических рекомендаций и стандартов. Приведенный расчет выбросов вредных веществ при сжигании мазутов может использоваться при разработке предприятиями, загрязняющими атмосферный воздух, разрешительных документов. При проведении сравнительного анализа определены высокие значения по выбросам диоксида серы для высокосернистых мазутов, по другим показателям выбросы загрязняющих веществ при сжигании разных видов мазутов схожи. В статье также определено, что большая часть углерода исследуемых топлив переходит в выброс диоксида углерода и меньшая – в выброс оксида углерода. Большая часть азота переходит в выброс оксида азота и меньшая – в выброс оксида диазота. Таким образом, в работе доказана опасность высокосернистых мазутов с точки зрения выбросов соединений серы, однако при использовании технологий снижения содержания серы такие мазуты могут использоваться также как и малосернистые, так как имеют схожий качественный и количественный состав выбросов других загрязняющих веществ.

Ключевые слова: мазут, загрязняющие вещества, выброс, теплота сгорания, показатель эмиссии, сера.

*О. Н. LEVYTSKA***EVALUATION OF EMISSIONS OF POLLUTING SUBSTANCES WHEN BURNING SMALL AND HIGH SULFUR OIL**

The article shows the problem of environmental pollution when using fuel oil in thermal and power plants. The use of high sulfur fuel oil to ensure the operation of cogeneration plants, thermal power and boiler plants in stationary equipment in Ukraine has been prohibited since 2018. The potential ban of using of this type of fuel for the operation of mobile emission sources, including maritime transport has become an international trend. Therefore, the aim of the work was to substantiate the requirements of national legislation and to determine the advantages of low-sulfur fuel oil in comparison with high-sulfur. The article provides an estimate of emissions of harmful substances, including suspended solids, sulfur, nitrogen, carbon, vanadium compounds, organo-containing volatile compounds during the combustion of fuel oils with different chemistry. The tasks of the work were to evaluate the chemistry of the studied fuels, the efficiency of the treatment equipment, the processes of binding pollutants with ash, and the calculation of the emission factors of pollutants and the values of their emissions during the combustion of a ton of fuel in the furnaces of power and heating equipment. The paper used calculation methods for determining emissions into the air during fuel combustion based on indicators of emissions of pollutants contained in the emissions, according to the methodology of the Ukrainian Scientific Center of Technical Ecology, developed using international guidelines and standards. The above calculation of emissions of harmful substances during the burning of fuel oil can be used in the

© О. Г. Левицька, 2020

development of permits by enterprises polluting the atmospheric air. When conducting a comparative analysis, high values were determined for sulfur dioxide emissions for high sulfur fuel oil, for other indicators, pollutant emissions during the combustion of various types of fuel oil are similar. The article also determined that most of the carbon in the studied fuels goes into carbon dioxide emissions and a smaller part – into carbon monoxide emissions. Most of the nitrogen goes into the emission of nitric oxide and a smaller part – into the emission of dinitric oxide. Thus, the work proved the danger of high-sulfur fuel oil in terms of sulfur compounds emissions, however, when using sulfur reduction technologies, such fuel oil can also be used as low-sulfur fuel, since they have a similar qualitative and quantitative composition of emissions of other pollutants.

Keywords: fuel oil, pollutants, emission, calorific value, emission indicator, sulfur.

Вступ. Питання отримання енергії сотні років залишається актуальним і ставить нові задачі перед людством. Вичерпність корисних копалин та екологічність енергетичних ресурсів є важливими задачами, що спонукають знижувати або обмежувати споживання невідновних видів палив. Зокрема, в Україні заборонене використання високосірчистих мазутів для забезпечення роботи теплоелектроцентралей, теплоелектростанцій та котельних у стаціонарному устаткуванні.

Аналіз основних досягнень і літератури. Враховуючи дані United States Environmental Protection Agency, близько 65 % глобальних викидів парникових газів утворюється саме при спалюванні вичерпного палива [1, 2]. Згорання саме вичерпних видів палива вважають найбільшим джерелом парникових газів в атмосферу [3], а діоксид вуглецю складає найбільшу частку у викидах [4]. Економічна складова при оцінці ефективності експлуатації природних ресурсів сьогодні безперечно корелює з екологічною. Так, авторами [5] розглянуті сценарії для оцінки впливу політики стабілізації зміни клімату на ринках вичерпного палива, де показано, що нафта і газ створюють вищий дохід, ніж вугілля, в той час як останній є найбільшим серед розглянутих джерелом викиду CO₂.

В той же час видобування та використання нафтопродуктів є джерелом забруднення ґрунтів, сті-

чних та поверхневих вод [6], що призводить не тільки до погіршення екологічного стану природних екосистем, а і до необхідності очищення стічних вод і забруднених територій, з чим пов'язане створення очисних систем [7, 8], розробка технологій реабілітації ґрунтів [9] та виготовлення сорбентів і сорбційних матеріалів [6, 10, 11], використання наукового потенціалу при проведенні відповідних досліджень. Таким чином, аналітичні прогнози ринку енергетичних ресурсів свідчать не на користь вичерпного палива.

Постановка проблеми. Враховуючи різноманітність енергетичних ресурсів, питання їх дефіциту та необхідності заміни, наразі виникає проблема їх порівняння та обґрунтування діючих заборон на використання високосірчистих палив для забезпечення роботи теплоелектроцентралей, теплоелектростанцій та котельних у стаціонарному устаткуванні. При цьому важливими складовими порівняльного аналізу є не тільки кількісні та якісні показники самих палив, але і їх вплив на навколишнє середовище, зокрема оцінюється кількість та склад викидів при згорянні палива. Тому в роботі порівняні викиди шкідливих речовин при спалюванні мазутів із різним вмістом сірки.

Результати досліджень. При проведенні розрахунків за методикою [12] враховувалось обладнання, в якому проходять процеси горіння, та способи спалювання, що наведені у табл. 1.

Таблиця 1 – Процеси і обладнання для спалювання палива

Вид палива	Топка	Процес спалювання	Q_i^r , нижча робоча теплота згорання палива, МДж/кг
Мазут високосірчистий М100	камерна	факельне спалювання	39,17*
Мазут малосірчистий М100	камерна	факельне спалювання	39,94*

* - із врахуванням перерахунку на нижчу робочу теплоту згорання палива.

** - при нехтуванні значенням W^r – вмісту вологи, прийнято $Q^d = Q^r$.

Речовини у вигляді суспендованих твердих частинок. При роботі камерних топок застосовують електрофільтри, котрі ефективно працюють при уловленні дрібних фракцій золи менше 1 мкм. Їх ефективність (η_{zu}) за умов коректної експлуатації та відповідної фракційності поллютантів, що уловлюються, може досягати 99 % та навіть більше, що і враховуємо в розрахунках. У методиці [12] вказаний масовий вміст золи в паливі на горючу масу. В даному випадку необхідно зробити перерахунок на масовий вміст золи на робочу масу (C^r). При перерахунку отримали значення 0,147, що при округленні становитиме 0,15. В топках при факельному спалюванні мазуту здійснюється уловлення сірки золою палива. Тому коефіцієнт емісії твердих продуктів взаємодії сорбенту та забрудників $k_{твс}$ буде дорівнювати нулю. Дані, необхідні для розрахунку коефіцієнтів емісії, та розраховані значення останніх ($k_{тв}$) наведені у табл. 2.

Таблиця 2 – Параметри розрахунку показників емісії речовин у вигляді суспендованих твердих частинок для різних видів палив

Паливо	C^r	η_{zu}	$k_{тв}$
Мазут високосірчистий М 100	0,15	0,99	0,383
Мазут малосірчистий М 100	0,15	0,99	0,376

При розрахунку показників емісії, $k_{тв}$, г/ГДж, суспендованих твердих частинок отримали однакові значення для мало- і високосірчистих мазутів. Це пояснюється майже однаковими значеннями масового вмісту золи в паливі та його нижчою робочою тепловою згорання.

Оксиди азоту та оксиди діазоту. Показники емісії оксидів азоту без урахування заходів скорочення викиду для палив, що розглядаються, взяті за методикою [12] для відповідних установок спалювання. При цьому високо- та малосірчисті мазути М 100 ха-

рактизуються високими показниками емісії оксидів азоту та порівняно невисокими – оксидів діазоту.

Оксиди та діоксиди вуглецю. Ступінь окислення вуглецю палива для мазуту методикою [12] рекомендована на рівні 0,99.

Розраховані значення показників емісії оксидів (k_{CO}) та діоксидів (k_{CO_2}) вуглецю наведені у табл. 3.

Таблиця 3 – Показники емісії оксидів та діоксидів вуглецю для різних видів палив, г/ГДж

Паливо	k_{CO}	k_{CO_2}
Мазут високосірчистий М 100	15	79493
Мазут малосірчистий М100	15	79598

Діоксид сірки. На сьогоднішній день промислове застосування сіркоочисного обладнання при очищенні димових газів лише має перспективи практичного впровадження в Україні. Поясненням цього є високі капітальні витрати на устаткування. Важливим моментом є і те, що значна кількість методів очищення є реагентними, зокрема, при використанні вапняку, солей натрію, аміачної води необхідна наявність матеріально-технічної бази для зберігання та утилізації утворених шлаків. Тому значення відповідних коефіцієнтів будуть дорівнювати нулю.

Значення ефективності зв'язування золи є невисокими, а вміст сірки для малосірчистих і високосірчистих мазутів значно різняться, відповідно показник емісії (k_{SO_2}) при спалюванні високосірчистих мазутів є значно вищим у порівнянні із цим показником в ході спалювання малосірчистих мазутів (табл. 4).

Таблиця 4 – Показники емісії діоксиду сірки для різних видів палив, г/ГДж

Паливо	k_{SO_2}
Мазут високосірчистий М 100	1351,034
Мазут малосірчистий М 100	196,294

Сполуки ванадію. При спалюванні мазуту в атмосферне повітря потрапляють сполуки металів, при цьому основними складовими мазутної золи є сполуки ванадію, кількість викиду яких приймають за контрольний параметр впливу золи на навколишнє середовище [12]. Із врахуванням методики [12] та наявності золоуловлювальної установки, вмісту сполук ванадію у досліджуваних мазутах, нижчої робочої теплоти згоряння мазуту, емпіричного коефіцієнту, що характеризує так званий рівень «збагачення» золи золоуловлювальної установки мазутною золою розраховувались показники емісії сполук ванадію (k_{V2O5}), значення яких для досліджуваних мазутів наведені у табл. 5.

Узагальнені викиди шкідливих речовин. Викиди шкідливих речовин при спалюванні різних видів палив в котлоагрегатах розраховувались із врахуванням визначених вище показників емісії шкідливих речовин та наведені в табл. 6.

Таблиця 5 – Показники емісії сполук ванадію для різних видів палив, г/ГДж

Паливо	k_{V2O5}
Мазут високосірчистий М 100	0,247
Мазут малосірчистий М 100	0,243

Найвищі викиди сполук сірки здійснюватимуться при спалюванні високосірчистого мазуту. В порівнянні з викидами при спалюванні малосірчистих мазутів їх викид вищий у більш, ніж 6 разів. Різниця ж у викидах сполук азоту та вуглецю є незначною.

Крім цього, виявлені наступні закономірності. У обох палив більша частка вуглецю переходить у викид діоксиду вуглецю і менша – у викид оксиду вуглецю, а більша частка азоту переходить у викид діоксиду азоту і менша – у викид оксиду діазоту. Тим не менше, викид діоксиду вуглецю є досить високим, що потребує застосування устаткування щодо зниження концентрації CO_2 у викиді при спалюванні мазутів із різним вмістом сполук сірки.

Таблиця 6 – Викиди шкідливих речовин при спалюванні різних видів палив в котлоагрегатах, т/т палива

Назва поллютанта	Мазут високосірчистий М100	Мазут малосірчистий М100
Суспендовані тверді частинки	0,015	0,015
Діоксиди сірки	52,92	7,84
Оксиди азоту	7,83	7,99
Оксиди діазоту	0,024	0,024
Оксиди вуглецю	0,59	0,60
Діоксиди вуглецю	3113,74	3179,14
Метан	0,118	0,120
НМЛОС	0,392	0,399
Сполуки ванадію	0,0097	0,0097

Наявність метану і НМЛОС у викидах свідчать про неповне згоряння палива.

Значення викиду сполук ванадію при спалюванні мазутів є невисоким.

Висновки. Наведені розрахунки дозволяють визначити оптимальний вид палива при побудові і введенні в експлуатацію нових енергетичних установок. У високосірчистих мазутах небезпечно високі значення викиду діоксиду сірки. При спалюванні мазутів в повітря виділяються сполуки ванадію.

Список літератури

1. Thomas R. Covert, Michael Greenstone, Christopher R. Knittel. Will We Ever Stop Using Fossil Fuels? [online] URI: https://papers.ssrn.com/sol3/papers.cfm?abstract_id=2720633 (дата звернення 22.01.2016).
2. An official website of the United States Environmental Protection Agency [online] URI: <https://www.epa.gov/ghgemissions/global-greenhouse-gas-emissions-data>
3. Ecology Global Network: Fossil Fuels vs. Renewable Energy Resources by Eric McLamb [online] URI: <http://www.ecology.com/2011/09/06/fossil-fuels-renewable-energy-resources/> (дата звернення 06.09.2011).
4. European Environment Agency, EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook / Publications Office of the European Union, 2016, 28 с. doi:10.2800/247535. URI: <https://www.eea.europa.eu/publications/emep-eea-guidebook-2016>.

5. Nico Bauer, Valentina Bosetti, Meriem Hamdi-Cherif, Alban Kitous, David McCollum, Aurélie Méjean, Shilpa Rao, Hal Turton, Leonidas Paroussos, Shuichi Ashina, Katherine Calvin, Kenichi Wada, Detlef van Vuuren. CO2 emission mitigation and fossil fuel markets: Dynamic and international aspects of climate policies. *Technological Forecasting and Social Change*, Elsevier B.V. вып. 90, часть А. С. 243-256. <https://doi.org/10.1016/j.techfore.2013.09.009>. URI: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040162513002382> (дата звернення 01.2015).
6. Бойченко С. В., Черняк Л. М., Радомська М. М., Бондарук А. В. Проблема очищення природних водойм, забруднених стічними водами об'єктів сфери нафтопродуктозабезпечення. *Наукоємні технології*. Київ : НАУ. 2015. № 4 (28). С. 353 – 357.
7. Долина Л. Ф. Современная технология и сооружения для очистки нефтесодержащих сточных вод : Монография. Днепропетровск : Континент, 2005. 296 с.
8. Запольский А.К. Водопостачання, водовідведення та якість води. К. : Вища шк., 2005. 671 с.
9. Гринчишин Н. М., Бабаджанова О. Ф. Реабілітація ґрунтів, забруднених аварійними виливами нафтопродуктів. *Науковий вісник НЛТУ України*. Львів : НЛТУ України. 2012. № 22.7. С. 43 – 49.
10. Бабаджанова О. Ф., Гринчишин Н. М. Роль сорбентів у ліквідації аварійних розливів нафтопродуктів із поверхні ґрунту. *Вісник Львівського державного університету безпеки життєдіяльності : зб. наук. праць*. Львів : ЛДУ БЖД. 2010. № 4. – С. 75 – 81.
11. Січевий О. В., Левицька О. Г., Долженкова О. В., Золотко О. В. Порівняльна оцінка активованих вугіль в процесах сорбції нафтопродуктів легкої та середньої фракції. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ» : зб. наук. праць: серія «Хімія, хімічна технологія та екологія»*. Х. : НТУ «ХПІ». 2017. № 487 (1269). С. 11–15.
12. Збірник показників емісії (питомих викидів) забруднюючих речовин в атмосферне повітря різними виробництвами. Перша редакція. т. I. – Донецьк : Український науковий центр технічної екології, 2004 р. – 184 с.
5. Nico Bauer, Valentina Bosetti, Meriem Hamdi-Cherif, Alban Kitous, David McCollum, Aurélie Méjean, Shilpa Rao, Hal Turton, Leonidas Paroussos, Shuichi Ashina, Katherine Calvin, Kenichi Wada, Detlef van Vuuren. CO2 emission mitigation and fossil fuel markets: Dynamic and international aspects of climate policies. *Technological Forecasting and Social Change*. Elsevier B.V., 2015, Vol. 90, Part A, pp. 243-256. <https://doi.org/10.1016/j.techfore.2013.09.009>. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040162513002382> (Accessed 01.2015).
6. Boichenko S. V., Cherniak L. M., Radomska M. M., Bondaruk A. V. Problema ochyshchennia pryrodnykh vodoim, zabrudnennykh stichnymy vodamy ob'ektiv sfery naftoproduktozabezpechennia [The problem of purification of natural reservoirs contaminated with sewage of objects of oil supply]. *Naukoiemni tekhnolohii [Science-intensive technologies]*. Kiev, NAU Publ., 2015, no. 4 (28), pp. 353 – 357.
7. Dolina L. F. Sovremenniaia tekhnolohiya i sooruzheniya dlia ochystky neftesoderzhashchykh stochnykh vod [Modern technology and facilities for cleaning oil waste water]. Monograph. Dnepropetrovsk, Kontinent, 2004. 296 p.
8. Zapolskyi A.K. Vodopostachannia, vodovidvedennia ta yakist vody [Water supply, drainage and water quality]. Kiev, Vyscha shkola, 2005, 671 p.
9. Hryunchyushyn N. M., Babaganova O. F. Reabilitatsiya gruntiv, zabrudnениh avariynimi vilivami naftoproduktiv [Rehabilitation of soils contaminated with emergency pouring of petroleum products] *Naukoviy visnik NLTU Ukrainy [Scientific Bulletin of NLTU of Ukraine]*. Lviv, NLTU Ukrayini Publ., 2012, no. 22.7, pp. 43–49.
10. Babadzhanova O.F., Hryunchyushyn N. M. Rol sorbentiv u likvidatsiyi avariynih rozliviv naftoproduktiv iz poverhni gruntu [The role of sorbents in the elimination of emergency oil spills from the soil surface]. *Visnik Lvivskogo derzhavnogo universitetu bezpeki zhittiediyalnosti : sb. nauch. pr. [Bulletin of Lviv State University of Life Safety: a collection of scientific papers]*. Lviv, LDU BZD Publ., 2010, no. 4, pp. 75 – 81.
11. Sichevyi O.V., Levytska O.H., Dolzhenkova, O.V., Zolotko O. V. Porivnialna otsinka aktyvovanykh vuhil v protsesakh sorbtzii naftoproduktiv lehkoi ta serednoi fraktsii [Comparative evaluation of activated carbons in sorption processes of petroleum products light and medium fractions] *Vestnik Nats. tekhn. un-ta "KhPI": sb. nauch. tr. Temat. vyp.: Khimii, khimichna tekhnolohiya ta ekolohiia [Bulletin of the National Technical University "KhPI": a collection of scientific papers. Thematic issue: Chemistry, chemical technology and ecology]*. Kharkov, NTU "KhPI" Publ., 2017, no. 487 (1269), pp. 11–15.
12. Zbirnik pokaznykiv emisiyi (pitomih vikidiv) zabrudnyuyuchih rehovin v atmosferne povitrya riznymi virobnictvami [Collection of emission indicators (specific emissions) of pollutants into the air by different productions]. Persha redakciya. Vol. I. Donetsk, Ukrayinskij naukoviy centr tehnicnoyi ekologii [Ukrainian Scientific Center of Technical Ecology], 2004. 184 p.

References (transliterated)

Надійшла (received) 26.11.2019

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Левицька Олена Григоріївна (Левицкая Елена Григорьевна, Levytska Olena Hryhoriivna) – кандидат технічних наук, Дніпровський національний університет ім. О. Гончара, доцент кафедри Безпеки життєдіяльності; м. Дніпро, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8690-6457>; e-mail: LLevi@ukr.net.

Т. О. НЕНАСТИНА, М. В. ВЕДЬ, В. О. ПРОСКУРИНА

СКЛАД І МОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ КОМПОЗИЦІЙНИХ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИХ ПОКРИВІВ CO-W-ZRO₂

Доведено можливість електросинтезу і керування складом і морфологією поверхні композиційних електролітичних покриттів кобальту з тугоплавкими металами варіюванням густини імпульсного струму. Композити на основі кобальту, осаджені на підкладку з міді з білігандних цитратно-пірофосфатних електролітів при густині імпульсного струму 4 А/дм², відрізняються розгалуженою поверхнею і більш рівномірним розподілом компонентів по поверхні, підвищеним вмістом вольфраму, що майже у 5 разів переважає покрити, осаджені при 10 А/дм², та зниженням відсотку кисню удвічі (до 5,5 %). Це пояснюється гальмуванням реакції виділення газоподібного водню та участю ад-атомів водню у хімічному відновленні проміжних оксидів вольфраму до металу під час переривання поляризації. Покрити, осаджені із застосуванням імпульсного струму, можна вважати композитами складу Co-W-ZrO₂, в яких оксидна фаза утворюється безпосередньо в електродному процесі як інтермедіат неповного відновлення вольфраматів. Топографія плівок відрізняється наявністю зерен еліптичної і сферичної форми з розмірами кристалітів 80 – 180 нм. На основній поверхні зустрічаються виступи (крупні зерна) діаметром 1 – 3 мкм. Фрактальна розмірність поверхні становить 2,77, що свідчить про 3D механізм росту кристалів при формуванні покриття. За параметрами шорсткості поверхні Ra і Rq покрити відносяться до 9 класу шорсткості. За фазовим складом композити є переважно аморфними матеріалами, які містять нанокристалічний кобальт та інтерметаліди Co₃W і Zr₃Co. Завдяки кількісному і фазовому складу, морфології і фрактальності поверхні мікротвердість і корозійна стійкість систем Co-W-ZrO₂, одержаних за густини струму 4 А/дм², на 20 % перевищують параметри покриттів, одержаних при 10 А/дм², і у 3 рази переважає відповідні характеристики підкладки.

Ключові слова: композиційні електролітичні покрити, імпульсний електроліз, вольфрам, кобальт, цирконій, фрактальний аналіз поверхні.

Т. А. НЕНАСТИНА, М. В. ВЕДЬ, В. О. ПРОСКУРИНА

СОСТАВ И МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ CO-W-ZRO₂

Доказана возможность электросинтеза и управления составом и морфологией поверхности композиционных электролитических покрытий кобальта с тугоплавкими металлами варьированием плотности импульсного тока. Композиты, осажденные на медную подложку из билигандных цитратно-пирофосфатных электролитов при плотности импульсного тока 4 А/дм², отличаются развитой поверхностью и более равномерным распределением компонентов по поверхности, повышенным содержанием вольфрама, почти в 5 раз превосходящим покрытия, осажденные при 10 А/дм², и снижением процента кислорода вдвое (до 5,5%). Это объясняется торможением реакции выделения газообразного водорода и участием ад-атомов водорода в химическом восстановлении промежуточных оксидов вольфрама до металла при прерывании поляризации. Покрытия, полученные с использованием импульсного тока, можно считать композитами состава Co-W-ZrO₂, в которых оксидная фаза образуется непосредственно в электродном процессе как интермедіат неполного восстановления вольфраматов. Топография пленок отличается наличием зерен эллиптической и сферической формы с размерами кристаллитов 80 – 180 нм. На основной поверхности встречаются выступы (крупные зерна) диаметром 1 – 3 мкм. Фрактальная размерность поверхности составляет 2,77, что свидетельствует о 3D механизме роста кристаллов при формировании покрытия. По параметрам шероховатости поверхности Ra и Rq покрытия относятся к 9 классу шероховатости. По фазовому составу композиты представляют собой преимущественно аморфные материалы, в состав которых входят нанокристаллический кобальт и интерметаллиды Co₃W и Zr₃Co. Благодаря количественному и фазовому составу, морфологии и фрактальности поверхности микротвердость и коррозионная стойкость систем Co-W-ZrO₂, осажденных при плотности тока 4 А/дм², на 20% превышают параметры покрытий, полученных при 10 А/дм², и в 3 раза превышает соответствующие характеристики подложки.

Ключевые слова: композиционные электролитические покрытия, импульсный электролиз, вольфрам, кобальт, цирконий, фрактальный анализ поверхности.

Т. О. НЕНАСТИНА, М. В. ВЕДЬ, В. О. ПРОСКУРИНА

COMPOSITION AND SURFACE MORPHOLOGY OF COMPOSITE ELECTROLYTIC COATINGS CO-W-ZRO₂

The possibility of electrosynthesis and control of the composition and surface morphology of the composite electrolytic coatings of cobalt with refractory metals by varying the pulse current density has been proved. Composites deposited on copper substrate from biligand citrate-pyrophosphate electrolytes at 4 А/дм² are distinguished by a developed surface and a more uniform distribution of components on the surface, increased tungsten content, almost 5 times higher than coatings deposited at 10 А/дм², and a half reduction in oxygen percentage (up to 5.5%). This is explained by the inhibition of the hydrogen gas evolution reaction and the participation of hydrogen ad-atoms in the chemical reduction of intermediate tungsten oxides to metal when polarization is interrupted. Coatings obtained using pulsed current can be considered as composites of the composition Co-W-ZrO₂, in which the oxide phase is formed directly in the electrode process as an intermediate for the incomplete reduction of tungstates. The topography of the films is characterized by the presence of grains of elliptical and spherical shape with crystallite sizes of 80 – 180 nm. On the main surface there are protrusions (large grains) with a diameter of 1 – 3 microns. The fractal dimension of the surface is 2.77, which indicates the 3D crystal growth mechanism during coating formation. According to the surface roughness parameters Ra and Rq, coatings belong to the 9th roughness class. By phase composition, composites are predominantly amorphous materials, which include nanocrystalline cobalt and intermetallic compounds Co₃W and Zr₃Co. Due to the quantitative and phase composition, surface morphology and fractality, the microhardness and corrosion resistance of Co-W-ZrO₂ systems deposited at a current density of 4 А/дм² are 20% higher than the coatings obtained at 10 А/дм², and 3 times higher than the corresponding characteristics of the substrate.

Keywords: composite electrolytic coatings, pulsed electrolysis, tungsten, cobalt, zirconium, fractal analysis of the surface.

Вступ. Напрямок нанотехнології по розробці мікро- та нано-електромеханічних систем, який стрімко розвивається останнім часом, вимагає нових параметрів для характеристики геометрії і властивостей поверхні. Мікроелектромеханічні пристрої дуже чутливі до зміни найтоншого шару матеріалу на поверхні, тому останній має бути міцно зчепленим з основою. Тонкі покриття з високою адгезією до підкладки отримують переважно електрохімічним осадженням. У поточний час у світовій практичній гальванотехніці спостерігається перехід до багатокомпонентних і синергетичних сплавів і композитів, яким притаманні функціональні властивості, які надативно перевищують показники сплавотвірних компонентів. Серед практично важливих окреме місце посідають композиції, утворені кобальтом, нікелем і залізом [1–4], як сплави з тугоплавкими металами, зокрема вольфрамом і цирконієм, так і композиційні електролітичні покриття (КЕП) [5–8]. Одна з причин такої уваги полягає в тому, що покриття з тугоплавкими металами притаманні високі корозійна стійкість та механічна міцність і мікротвердість [9–11], що реалізуються саме у поверхневих шарах. Однак при нанесенні покриттів на сталеві підкладки, а особливо при цілеспрямованому формуванні систем із заданими властивостями необхідно визначити важелі впливу і керування кількісним і фазовим складом, морфологією і рельєфом поверхні гальванічних осадів, які є найважливішими чинниками функціональності [12–14]. Безсумнівно, що склад електролітів, їх кислотність [11], а особливо співвідношення концентрацій компонентів [8, 9], є серед низки таких факторів. Склад електродноактивних частинок, які розряджаються на катоді, суттєво залежить від кислотності електроліту, яка впливає не тільки на ступінь протонування лігандів та їх склад, а й на імовірність полімеризації монооксометалатів [15–17]. Окремого врахування потребує оцінка можливості утворення в розчині гетероядерних комплексних сполук варійованого складу, в яких оксополуки, зокрема і вольфраму, відіграють роль не тільки комплексоутвірників завдяки високій акцепторній ємності металу в ступеню окиснення +6, а й лігандів, що обумовлено донорними властивостями кисню(-2).

Факторами впливу на співосадження металів різної валентності, до яких відносяться кобальт, вольфрам і цирконій, є режими електролізу (стаціонарний або імпульсний) і густина струму поляризації [18–24]. Саме змінення густини струму у визначеному діапазоні дозволяє збагачувати покриття тим або іншим компонентом. Використання робочих густин струму, вищих за граничний по відношенню до сплавотвірних металів, веде до інтенсифікації суміщеної реакції виділення водню, знижує вихід за струмом цільової реакції та якість покриттів. Отже, густина катодного струму, разом із кількісним складом електроліту, є ключовим важелем керування маршрутом електрохімічного процесу і, відтак, складом і морфологією покриття, що формується. Проведені дослідження [25] довели, наприклад, що

застосування імпульсного електролізу сприяє підвищенню ефективності осадження тернарного сплаву Co-Mo-W варійованого складу і зростанню виходу за струмом до 70–75 %. Означені ефекти досягаються за рахунок декількох взаємопов'язаних чинників: по-перше, підвищення густини струму в імпульсі відносно гальваностатичного режиму створює умови для досягнення більш негативних потенціалів відновлення вольфраму. По-друге, переривання поляризації під час паузи сприяє більш повному перебігу хімічних реакцій у приелектродному шарі, стадій дифузії, адсорбції / десорбції електродноактивних частинок і продуктів електрохімічних реакцій, які є складовими загального катодного процесу. Крім того, під час паузи можливий перебіг не тільки хімічного відновлення проміжних оксидів тугоплавкого металу адсорбованими атомами водню, а й релаксація осадів і поверхнева дифузія зародків, дислокацій тощо, що забезпечує одержання якісних катодних осадів.

Аналіз структури поверхні окреслених багатокомпонентних систем доцільніше проводити методом атомно-силової мікроскопії АСМ, яка дозволяє вивчати не тільки геометрію поверхні, але і багато фізичних властивостей, які обумовлені саме рельєфом і розмірами кристалітів на поверхні, в тому числі тертя і мікротвердість на мікро- і нанорівні [26].

Мета даної роботи полягає у визначенні впливу амплітуди імпульсного струму на склад, морфологію та наноструктуру поверхні композиційних електролітичних покриттів Co-W-ZrO₂, а, відповідно, їх мікротвердість.

Методика експерименту. Покриття наносили на підкладки з міді марки М0, поверхню зразків проводили за загально прийнятою методикою. Для осадження КЕП Co-W-ZrO₂ використовували білігандний цитратно-пірофосфатний електроліт складу, моль/дм³: CoSO₄·7H₂O – 0,15; Na₂WO₄·2H₂O – 0,02; Zr(SO₄)₂·4H₂O – 0,05; Na₃C₆H₅O₇·2H₂O – 0,3; K₄P₂O₇ – 0,1; Na₂SO₄ – 0,5; pH підтримували на рівні 8 додаванням натрію гідроксиду. Температура $T=25^{\circ}\text{C}$.

Електроліз проводили із застосуванням потенціостату IC-Pro у скляній комірці за двохелектродною схемою з використанням радіально розташованих нерозчинних анодів з нержавіючої сталі марки Х18Н10Т або складених розчинних анодів при варіюванні амплітуди густини струму у межах 4–10 А/дм² та тривалості імпульс/пауза 5/10 мс. Співвідношення площі катода і анода забезпечували у межах 1 : (5–7), об'ємну густину струму підтримували на рівні 2 А/дм³.

Хімічний склад одержаних покриттів визначали за результатами енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії із застосуванням електронно-зондового мікроаналізатора Oxford INCA Energy 350 (збудження рентгенівського випромінювання здійснювали опроміненням зразків пучком електронів з енергією 15 keV), інтегрованого в систему сканівного електронного мікроскопа (СЕМ). Морфологію поверхні досліджували за допомогою СЕМ ZEISS EVO 40XVP. Зображення отримували реєстрацією вторинних елек-

тронів шляхом сканування електронним пучком, що дозволило робити вимірювання з високою роздільною здатністю і контрастністю. Обробку зображення проводили із застосуванням програмного середовища SmartSEM.

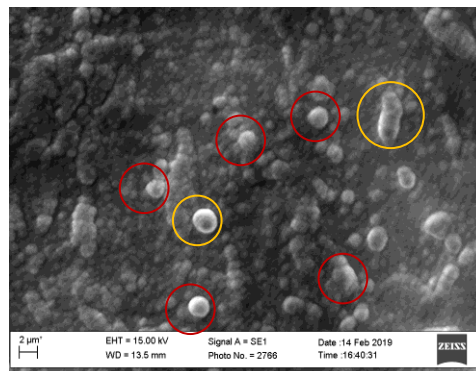
Дослідження топології поверхні проводили на скануючому атомно-силовому зондовому мікроскопі (ACM) NT-206 контактним методом з використанням зонду CSC-37), кантиліверу В з латеральною розв'язувальною здатністю 3 нм. Область сканування фіксували в межах $20,0 \times 20,0$ мкм, а висоту рельєфу поверхні фіксували з роздільною здатністю 256×256 пікселів. Візуалізацію результатів здійснювали шляхом реконструкції рельєфу у вигляді 2D- і 3D-topography карт (висота відображена кольором). Обробку отриманих ACM-зображень здійснювали за допомогою програмного продукту Explorer Software шляхом аналізу середньо-статистичних амплітудних параметрів шорсткості поверхні згідно з міжнародними стандартами – середньоарифметичного R_a (ISO 4287/1), який визначає шорсткість поверхні в вигляді двовимірного арифметичного значення, та середньоквадратичного R_q (ISO 4287/1), який є визначальною характеристикою шорсткості поверхні. За результатами аналізу профілю поверхні, який будували уздовж перерізу на топографічних картах визначали розмір, форму зерен та наявність анізотропії властивостей. На всіх структурах відмічено тотожність характеристик поверхні на різних ділянках сканування, що дозволило екстраполювати дані на характеристики досліджуваного зразка в цілому.

Дослідження фазового складу покриттів проводили методом рентгеноструктурного аналізу із застосуванням порошкового дифрактометра Siemens D500 (геометрична схема Бреґга-Брентано) у випромінюванні міді з графітовим монохроматором. Дифрактограми зареєстровані в інтервалі кутів $2 < 2\theta < 100^\circ$ із шагом 0.02, при діючій напрузі 35 кВ і струмі 20 мА.

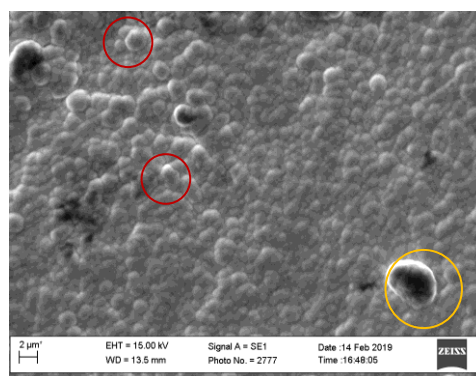
Мікротвердість поверхневих шарів визначали відповідно до ДСТУ ISO 6507-1:2007 на приладі PMT-3 методом індентування алмазної піраміди з кутом при вершині 136° і подальшого розрахунку значення мікротвердості за розмірами відбитків діагоналей піраміди на поверхні зразка. Навантаження на індентор складало 50–100 г, час витримування при вдавлюванні 6 с. Похибка дослідження мікротвердості за Віккерсом становить $\pm 5\%$ [26].

Результати та їх обговорення. Аналіз енергодисперсійних рентгенівських спектрів зразків з тернарним покритвом свідчить, що його складу разом з основними компонентами – кобальтом, вольфрамом і цирконієм, входить певна кількість карбону й кисню (рис. 1). Причому, вміст карбону практично не залежить від амплітуди густини струму i , але спостерігається тенденція до підвищення відсотку кобальту, цирконію і кисню при більш високих i (рис. 1 а). Імовірно, причиною спостережуваного ефекту є послідовність стадій співвідновлення компонентів та інтенсифікація паралельної реакції виділення водню за високої поляризації, яка викликає залуження приелектродного шару. Завдяки значній кількості кисню у

складі, яка пов'язана з неповним відновленням вольфраму і гідролізом цирконію (IV), та нерівномірному розподілу компонентів сплаву по поверхні (червоним виділено ділянки включення ZrO_2 , жовтим – WO_2), такі системи можна розглядати як КЕП загального складу $Co-W-ZrO_2-WO_x$.



а
C – 3,9; O – 10,0; Co – 79,4; Zr – 2,4; W – 4,3



б
C – 3,4; O – 5,5; Co – 69,8; Zr – 0,7; W – 20,6

Рисунок 1 – Вплив амплітуди імпульсного струму на морфологію та склад покриттів $Co-W-ZrO_2$: а – $i = 10$ А/дм², б – 4 А/дм², при $t_i/t_n = 5/10$ мс.

Збільшення $\times 5000$. Червоним виділено ділянки включення ZrO_2 , жовтим – WO_2 .

Системи, осаджені при густині імпульсного струму 4 А/дм² за інших ідентичних умов, відрізняються більш рівномірним розподілом компонентів по поверхні, підвищеним вмістом вольфраму (майже у 5 разів вище, ніж у попередньому випадку) та зниженням відсотку кисню удвічі (рис. 1, б). Це можна пояснити зниженням швидкості виділення газоподібного водню та участю ад-атомів гідрогену у хімічному відновленні проміжних оксидів вольфраму до металу під час переривання поляризації. Склад покриттів, одержаних за вищезгаданих умов, відповідає КЕП $Co-W-ZrO_2$.

Як видно з рисунку 1, поверхня КЕП є рівномірною глобулярною, на якій еліптичні і сфероїдні структури розміром до 100 нм чергуються із агломератами розміром до 1 – 2 мкм. Цікавим виявляється той факт, що з підвищенням густини струму зменшується розмір кристалітів в упадинах покриття та збільшується кількість агломератів, тобто виступів на поверхні

(рис. 1, а). КЕП, осаджені при менших густинах струму, мають більш рівномірну розгалужену поверхню, на якій укрупнені агломерати розташовані не щільно (рис. 1, б).

Системи, осаджені при густині імпульсного струму 4 А/дм^2 за інших ідентичних умов, відрізняються більш рівномірним розподілом компонентів по поверхні, підвищеним вмістом вольфраму та зниженням відсотку оксигену (рис. 1, б). Це можна пояснити зниженням швидкості виділення газоподібного водню та участю ад-атомів гідрогену у хімічному відновленні проміжних оксидів вольфраму до металу під час переривання поляризації. Склад покриттів, одержаних за вищезгаданих умов, відповідає КЕП Co-W-ZrO_2 .

Як видно з рисунку 1, поверхня КЕП є рівномірно глобулярною, на якій еліптичні і сфероїдні структури розміром до 100 нм чергуються із агломератами розміром до 1 – 2 мкм. Цікавим виявляється той факт, що з підвищенням густини струму зменшується розмір кристалітів в упадинах покриву та збільшується кількість агломератів (рис. 1, а). КЕП, електроосаджені при менших густинах струму, мають більш рівномірно розгалужену поверхню (рис. 1, б).

Більш детальний аналіз морфології і рельєфу поверхні проведено із застосуванням АСМ на зразках з покриттями, осадженими за густини імпульсного струму 4 А/дм^2 (рис. 2).

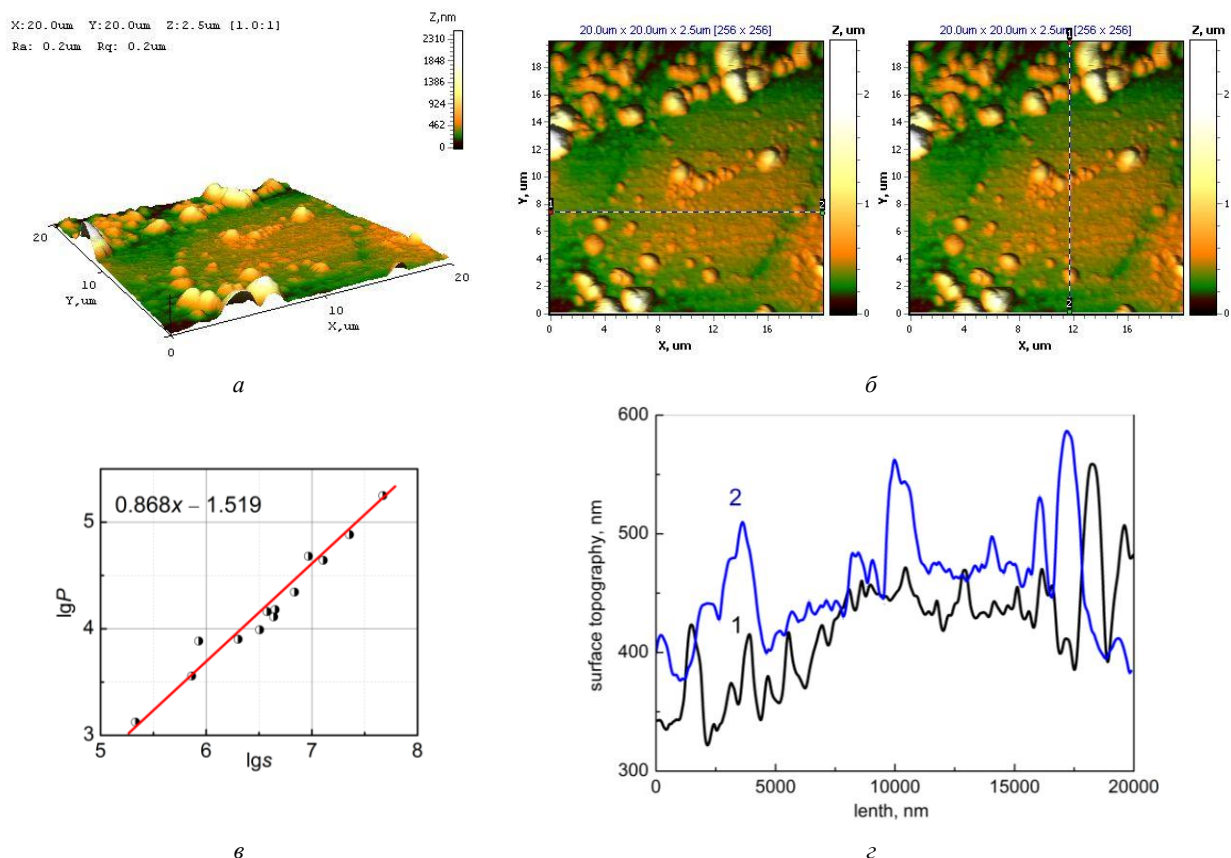


Рисунок 2 – Аналіз топографії поверхні зразка Co-W-ZrO_2 складу як на рис. 1 б на полі сканування $20 \times 20 \text{ мкм}$: а – 3D-, б – 2D- карти поверхні; в – фрактальний аналіз; г – профіль перетину поверхні між маркерами 1 і 2 з рис. 2, б вздовж осей x (1) та y (2).

Отримані данні підтверджують, що відмінною ознакою поверхні, що утворюється при електроосадженні, є достатньо рівномірний характер із чергуванням виступів та упадин (рис. 2 а, б). Періодичність упадин складає близько 2 мкм, а глибина упадин досить суттєво відрізняється і ця розбіжність знаходиться в інтервалі від 20 до 100 нм (рис. 2, г). Одержані результати відбивають нормальний закон розподілу висот, що свідчить о багатофакторності процесу утворення плівок на електродах. Фрактальна розмірність поверхні D_F , розрахована за результатами аналізу даних АСМ, становить 2,77, що свідчить про тривимірний (3D) механізм росту кристалів при формуванні покриву. Параметри шорсткості поверхні, визначені

на площі сканування $20 \times 20 \text{ мкм}$ становлять відповідно $Ra 0,2$; $Rq 0,2$, що є свідченням рівномірно розвинутої поверхні 9 класу шорсткості. Топографія плівок відрізняється наявністю зерен еліптичної форми з розмірами кристалітів 80 – 180 нм. На основній поверхні зустрічаються виступи (крупні зерна) діаметром 1 – 3 мкм, які при детальному огляді їх структури, складаються з менших за розмірами (40 – 80 нм) субструктур, що схожі до зерен основного шару плівки. Зерна агломерати розташовані на плівці в довільному порядку та мають схильність до скупчення у певних зонах.

Рентгенодифрактограма зразків з КЕП Co-W-ZrO_2 відповідає аморфній речовині (рис. 3). Втім, на

ній спостерігаються лінії нанокристалічного кобальту (червоні та фіолетові) і інтерметалідів Co_3W (блакитні) і Zr_3Co (зелені). Гострі піки, виділені синім кольором на рис. 3, відповідають мідній підкладці.

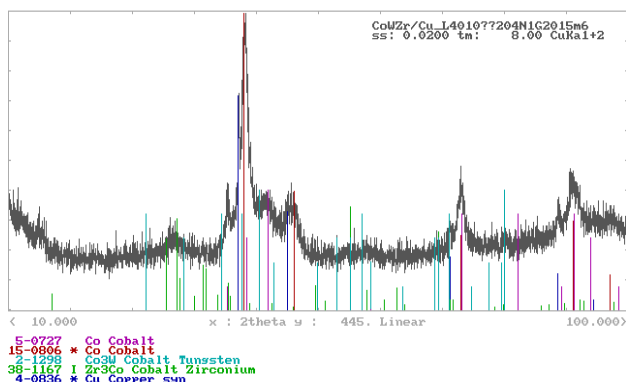


Рисунок 3 – Рентгено-дифрактограма зразка з покритвом Co-W-ZrO_2 , склад якого відповідає рис. 1, б

Аналіз результатів дослідження дозволяє констатувати, що використання імпульсного струму сприяє підвищенню вмісту вольфраму в КЕП, забезпечує утворення глобулярної поверхні, більш рівномірної за рельєфом і складом при менших густинах струму.

Такий склад і характер поверхневих шарів є найбільш сприятливим для реалізації підвищених корозійно-механічних характеристик і проведення електрокаталітичних реакцій [27]. Дійсно мікротвердість і корозійний опір протрієних КЕП Co-W-ZrO_2 , осаждених за густини струму 4 А/дм^2 , на 20 % перевищують параметри покриттів, одержаних при 10 А/дм^2 .

Наведені результати висвітлюють важливий аспект застосування режимів поляризації для керування складом і морфологією тонкоплівкових покриттів з метою отримання заданого рівня функціональних властивостей поверхні традиційних конструкційних матеріалів. Продовження досліджень буде спрямовано на оптимізацію параметрів електролізу і створення технологічних модулів нанесення сплавів і КЕП кобальта з тугоплавкими елементами.

Висновки. Доведено можливість електросинтезу і керування складом і морфологією поверхні КЕП кобальту з тугоплавкими металами варіюванням густини імпульсного струму. КЕП, осаждени при 4 А/дм^2 , відрізняються рівномірно розгалуженою поверхнею. Фрактальна розмірність поверхні становить 2,77, що свідчить про 3D механізм росту кристалів при формуванні покритву. За параметрами шорсткості поверхні R_a і R_q КЕП відносяться до 9 класу шорсткості. Завдяки цьому їх мікротвердість і корозійна стійкість на 20 % перевищують параметри покриттів, одержаних при 10 А/дм^2 , і у 3 рази переважає відповідні характеристики підкладки.

References (transliterated)

1. Sidel'nikova S.P., Volodina G.F., Grabko D.Z., Dikumar A.I. Electrochemical obtaining of Co-Mo coatings from citrate solutions containing EDTA: composition, structure, and micromechanical properties, *J. Surface Engineering and Applied Electrochemistry*,

- 2007, vol. 43, no 6, pp. 425 – 430. <https://doi.org/10.3103/S1068375507060038>.
2. Ved' M.V., Sakhnenko M.D., Karakurkchi H.V. et al. Functional Properties of Fe-Mo and Fe-Mo-W Galvanic Alloys, *Materials science*, 2016, vol. 51, no 5, pp.701-710. DOI: 10.1007/s11003-016-9893-5
3. Ahmad J., Asami K., Takeuchi A. et al. High Strength Ni-Fe-W and Ni-Fe-W-P Alloys Produced by Electrodeposition, *Materials Transactions*, 2003, vol. 44, no10, pp. 1942-1947.
4. Subramania A., Priya A.R., Muralidharan V.S. Electrocatalytic cobalt-molybdenum alloy deposits, *Int.J.Hydrogen Energy*, 2007, vol.32, no 14, pp. 2843-2847. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.12.027>.
5. Tsyntaru N., Cesiulis H., Donten M. Et al. Modern Trends in Tungsten Alloys Electrodeposition with Iron Group Metals. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2012, 48(6), 491–520. <https://doi.org/10.3103/S1068375512060038>.
6. Mardani R., Shahmirzaee H., Mohammad H., Vahdani R. Electrodeposition of Ni32Fe48Mo20 and Ni52Fe33W15 alloy film on Cu microwire from ionic liquid containing plating bath. *Surface and Coatings Technology*, 2017, vol. 324, pp. 281-287. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.05.087>
7. Silkin, S.A., Belevskii, S.S., Gradinar', A.S. et al. Electrodeposition of nanocrystalline Co-W coatings from citrate electrolytes under controlled hydrodynamic conditions part 3: The micro- and macrodistribution of the deposition rates, the structure, and the mechanical properties *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2010, vol. 46, pp. 206-212. <https://doi.org/10.3103/S1068375510030026>.
8. Yar-Mukhamedova G.Sh., Sakhnenko N.D., Ved' M.V. et al. Surface analysis of Fe-Co-Mo electrolytic coatings, 2017 4th Global Conference on Polymer and Composite Materials (PCM 2017), *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, V. 213, 012019. doi:10.1088/1757-899X/213/1/012019.
9. Sakhnenko M.D., Ved' M.V., Ermolenko I.Yu. et al. Design, Synthesis, and Diagnostics of Functional Galvanic Coatings Made of Multicomponent Alloys. *Materials Science*, 2017, vol. 53, no 5, pp. 680–686. <https://doi.org/10.1007/s11003-017-0009-7>.
10. Yaponseva, Y.S., Dikumar, A.I. & Kyblanovskii, V.S. Study of the composition, corrosion, and catalytic properties of Co-W alloys electrodeposited from a citrate pyrophosphate electrolyte. *J. Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2014, vol. 50pp. 330-337. <https://doi.org/10.3103/S1068375514040139>.
11. Gomez E., Pellicer E., Vallès E. Influence of the bath composition and the pH on the induced cobalt-molybdenum electrodeposition. *J. Electroanalytical Chemistry*, 2003, vol. 556, pp. 137-145. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(03\)00339-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(03)00339-5).
12. Prasad S., Marinho F.A., Santana F.S.M. Control and optimization of baths for electrodeposition of Co-Mo-B amorphous alloys. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2000, vol.17, no 4-7, pp.423-432 <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-66322000000400007>.
13. Gomez E., Pellicer E., Alcobe X., Valles E. Properties of Co-Mo coating obtained by electrodeposition at pH 6.6. *J. Solid State Electrochemistry*, 2004, vol. 8, pp. 497-504. <https://doi.org/10.1007/s10008-004-0495-z>.
14. Kublanovskii V.S., Yaponseva Yu.S., Troshchenkov Yu.N. et al. Corrosion and magnetic properties of electrolytic Co-Mo alloys. *Russian J. Applied Electrochemistry*, 2010, vol. 8, no 3, pp. 440-444. DOI: 10.1134/S1070427210030134.
15. Shulman A.I., Belevskii S.S., Yushchenko S.P., Dikumar A.I. Role of Complexation in Forming Composition of Co-W Coatings Electrodeposited from Gluconate Electrolyte. *J. Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2014, vol. 50, no 1, pp. 9-17. <https://doi.org/10.3103/S106837551401013X>.
16. Sillen L.G., Martell A.E. Stability constants of Metal ion Complexes. – London.: –The chemical society, 1971. – 865 p.
17. Bednar A.J., Jones W.T., Boyd R.E. et al. Geochemical parameters influencing tungsten mobility in soils. *Journal of Environmental Quality*, 2008, vol. 37, no 1, pp. 229-233. doi: 10.2134/jeq2007.0305.
18. Belevskii, S.S., Kosova, A.P., Yushchenko, S.P. et al. Changes in the properties of a citrate electrolyte used to manufacture cobalt-tungsten coatings. *J. Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2011, vol. 47, no 4, pp. 47-54. <https://doi.org/10.3103/S1068375511010042>.
19. Zieliński M., Miękoś E. Influence of constant magnetic field on the

- electrodeposition of Co–Mo–W alloys. *J. Applied Electrochemistry*, 2008, vol. 38, 1771. <https://doi.org/10.1007/s10800-008-9628-x>.
20. Tsyntsaru N., Cesiulis H., Budreika A. et al. The effect of electrodeposition conditions and post-annealing on nanostructure of Co–W coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2012, vol. 206, no 19-20, pp. 4262–4369. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.04.036>.
 21. Yar-Mukhamedova G., Ved' M., Sakhnenko N., Nenastina T. Electrodeposition and properties of binary and ternary cobalt alloys with molybdenum and tungsten. *Applied Surface Science*, 2018, vol. 445, pp.298-307. doi: 10.1016/j.apsusc.2018.03.171.
 22. Jiang L., Lu J., Pan S. et al. Effect of rare earth salt and perpendicular magnetic field on corrosion resistance and microstructure of CoMoP film in chloride solution. *International Journal of Electrochemical Science*, 2010, no7, pp. 2188-2200.
 23. Bobanova Zh.I., Dikuser A.I., Cesiulis H. et al. Micromechanical and tribological properties of nanocrystalline coatings electrodeposited from citrate-ammonia solutions. *Russian J. Electrochemistry*, 2009, vol. 45, no 8, pp. 895-901. <https://doi.org/10.1134/S1023193509080096>.
 24. Tsyntsaru N., Dikuser A., Cesiulis H. et al. Tribological and Corrosive Characteristics of Electrochemical Coatings Based on Cobalt and Iron Superalloys. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2009, no 48, pp. 419-428. <https://doi.org/10.1007/s11106-009-9150-7>.
 25. Yermolenko I.Y., Ved M.V., Sakhnenko N.D., Sachanova Y.I. Composition, morphology, and topography of galvanic coatings Fe-Co-W and Fe-Co-Mo, *Nanoscale research letters*, 2017, vol. 12, no 1, 352. doi: 10.1186/s11671-017-2128-3.
 26. McCall J. *Interpretive techniques for microstructural analysis*. New York-London, Springer Science & Business Media Press., 2012. 202 p.
 27. Karakurkchi A., Sakhnenko N., Ved' M. et al. Application of oxide-metallic catalysts on valve metals for ecological catalysis. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2017, 5/10 (89) pp. 12–18. DOI: 10.15587/1729-4061.2017.109885.

Надійшло (received) 20.02.2020

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Ненастіна Тетяна Олександрівна (Ненастіна Тетяна Олександрівна, Tetiana Nenastina) – кандидат технічних наук, доцент, Харківський національний автомобільно-дорожній університет, доцент кафедри технології дорожньо-будівельних матеріалів і хімії; м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0001-6108-4023; e-mail: nenastina@ukr.net.

Ведь Марина Віталіївна (Ведь Марина Витальевна, Ved' Maryna) – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри загальної та неорганічної хімії, Харків; тел.: (050) 161–80–36, e-mail: vmv@kpi.kharkov.ua.

Проскурина Валерія Олегівна (Проскурина Валерія Олегівна, Valeria Proskurina) – кандидат технічних наук, асистент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», асистент кафедри загальної та неорганічної хімії; м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0003-4215-4190; e-mail: voproskurina@gmail.com.

А.Б. ГРИГОРОВ, О.О. МАРДУПЕНКО, І.В. СІНКЕВИЧ, К.В. ШЕВЧЕНКО

ЗАХИСНІ ВЛАСТИВОСТІ НАФТОПРОДУКТІВ, ОТРИМАННИХ З ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ

Проведено дослідження захисних властивостей нафтопродуктів, отриманих з використанням вторинної сировини, зокрема пластичних масил та полімервмісних бітумів, які плануються використовувати у якості аналогів до нафтопродуктів, отриманих з класичної нафтової сировини. Технологія отримання пластичних масил, полягала у проведенні термічної деструкції полімерних відходів поліетиленів, поліпропілену та полістиролу у лабораторних умовах при атмосферному тиску в реакторі періодичної дії, з подальшим видаленням з отриманих продуктів висококиплячих фракцій (початок кипіння $>320^{\circ}\text{C}$). Одержані висококиплячі фракції, за своїми властивостями, відповідали пластичним мастилам. В свою чергу бітуми, було отримано шляхом компаундування висококиплячих нафтових залишків, зокрема нафтового шламу з 10 % мас. полімерними добавками поліпропілену та пінополістиролу. Для цих продуктів, досліджувалася стійкість до впливу як атмосферної корозії, що виникає при експлуатації або зберіганні матеріалів з металевими поверхнями на відкритих майданчиках при дії навколишнього середовища, так і електрохімічної корозії, яка виникає при розташуванні технологічного обладнання та комунікацій у ґрунті особливо в присутності вологи. У ході проведених досліджень було з'ясовано, що як пластичні мастила, так і досліджувані бітуми, з усіма типами полімерів, мають високі захисні властивості. Вони запобігають утворенню на металевих пластинах, виготовлених зі сталі, марки Ст3, що знаходились у водних розчинах 10 % NaCl і 3 % Na_2SO_3 осередків корозії, що імітує вплив атмосферної корозії. А поляризаційні залежності, отримані потенціостатичним способом – характеризуються, у розглянутому діапазоні значень, відсутністю змінності щільності струму при постійному значенні потенціалу (2,5 V), що свідчить про відсутність електрохімічної корозії.

Ключові слова: пластичні мастила, бітуми, вторинна сировина, полімери, захисні властивості, корозія, імітаційні випробування, поляризаційні залежності, потенціостат.

А.Б. ГРИГОРОВ, А.А. МАРДУПЕНКО, И.В. СИНКЕВИЧ, К.В. ШЕВЧЕНКО

ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА НЕФТЕПРОДУКТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

Проведено исследование защитных свойств нефтепродуктов, полученных с использованием вторичного сырья, в частности пластичных смазок и полимерсодержащих битумов, которые планируется использовать в качестве аналогов к нефтепродуктам, полученным из классического нефтяного сырья. Технология получения пластичных смазок, заключалась в проведении термической деструкции полимерных отходов полиэтилена, полипропилена и полистирола в лабораторных условиях при атмосферном давлении в реакторе периодического действия, с последующим удалением из полученных продуктов высококипящих фракций (начало кипения $> 320^{\circ}\text{C}$). Полученные высококипящие фракции, по своим свойствам, отвечали пластичным смазкам. В свою очередь битумы, было получено путем компаундирования высококипящих нефтяных остатков, в частности нефтяного шлама с 10 % масс. полимерными добавками полипропилена и пенополистирола. Для этих продуктов, исследовалась устойчивость к воздействию как атмосферной коррозии, возникающей при эксплуатации или хранении материалов с металлическими поверхностями на открытых площадках при воздействии окружающей среды, так и электрохимической коррозии, которая возникает при расположении технологического оборудования и коммуникаций в почве, особенно в присутствии влаги. В ходе проведенных исследований было выяснено, что как пластичные смазки, так и исследуемые битумы, со всеми типами полимеров, имеют высокие защитные свойства. Они предотвращают образование на металлических пластинах, изготовленных из стали, марки Ст3, находящихся в водных растворах 10 % NaCl и 3 % Na_2SO_3 очагов коррозии, имитирующих влияние атмосферной коррозии. А поляризационные зависимости, полученные потенциостатическим способом – характеризуются, в рассматриваемом диапазоне значений, отсутствием изменения плотности тока при постоянном значении потенциала (2,5 V), что свидетельствует об отсутствии электрохимической коррозии.

Ключевые слова: пластичные смазки, битумы, вторичное сырье, полимеры, защитные свойства, коррозия, имитационные испытания, поляризационные зависимости, потенциостат.

A.B. GRIGOROV, O.O. MARDUPENKO, I.V. SINKEVICH, K.V. SHEVCHENKO

PROTECTIVE PROPERTIES OF OIL PRODUCTS RECEIVED OF WASTE

The protective properties of petroleum products obtained with the use of secondary raw materials, in particular plastic oils and polymer-containing bitumen, are investigated. The technology of obtaining plastic oils, was to conduct thermal degradation of polymeric wastes of polyethylene, polypropylene and polystyrene under laboratory conditions at atmospheric pressure in a batch reactor, with subsequent removal from the products of high-boiling fractions (onset of boiling $> 320^{\circ}\text{C}$), which match to plastic lubricant by their properties. Bitumen, in turn, was obtained by compounding high-boiling oil residues, in particular oil sludge with 10% by weight of polymeric additives of polypropylene and expanded polystyrene. For these products, resistance to atmospheric corrosion arising from the operation or storage of materials with metallic surfaces in open air, and environmental corrosion, which arises from the location of technological equipment and communications in the soil, especially in the presence of moisture, was investigated. In the process of researching it was found that both plastic oils and tested bitumen with all types of polymers have high protective properties. They prevent the formation of grade 3 metal sheets in aqueous solutions of 10 % NaCl and 3 % Na_2SO_3 corrosion cells, which mimic the effects of atmospheric corrosion. The study of the influence of electrochemical corrosion was carried out using polarization dependences obtained under laboratory conditions, using the potentiostat P-45X. To determine the protective properties we used working electrodes made of carbon steel grade St3 (Celsius = 0.14 cm^2), reinforced in a frame of epoxy resin ED-5 with a hardener polyethylene polyamine with a deposited layer (layer thickness 0.1 mm) of the investigated of petroleum products that were placed in 0.5 M NaCl solution. It was determined that during the studies for 30 days, in the considered range of values, there was no change in the current density at a constant value of the potential (2.5 V), indicating the absence of electrochemical corrosion and the high protective properties of petroleum from secondary raw materials.

Keywords: plastic oils, bitumen, secondary raw materials, polymers, protective properties, corrosion, simulation tests, polarization dependencies, potentiostat.

© А.Б. Григоров, О.О. Мардупенко, І.В. Сінкевич, К.В. Шевченко, 2020

Вступ. За останнє десятиріччя спостерігається активне використання у технологічному процесі виробництва нафтопродуктів, у якості сировини, різних видів промислових та побутових відходів. Цьому сприяє цілий ряд об'єктивних причин, основними з котрих є дефіцит класичної нафтової сировини, зниження собівартості продукції та екологічні аспекти, пов'язані з необхідністю впровадження технологій утилізації шкідливих відходів [1–3]. Отримані з вторинної сировини нафтопродукти повинні мати рівень експлуатаційних властивостей, аналогічний до нафтопродуктів з класичної нафтової сировини та в близькому майбутньому частково або повністю їх замінити. Але ця заміна неможлива без всебічного дослідження їх початкових властивостей та зміни цих властивостей під час експлуатації в реальних умовах.

Сьогодні, спираючись на світову практику, з числа нафтопродуктів при виробництві яких використовується вторинна сировина можна виділити пластичні мастила [4–6] та бітумні в'язучі [7–9], що використовуються у будівництві. У тих випадках, коли для виробництва пластичних мастил та бітумів використовується вторинна сировина – відходи, які ж до того, можуть бути додатково забруднені у процесі збору, зберігання та транспортування, різними агресивними домішками, що можуть оказувати корозійний вплив на металеві поверхні та бути малоефективними при захисті цих поверхонь при експлуатації або зберіганні.

Метою роботи є: дослідити захисні властивості від корозії нафтопродуктів, отриманих з вторинної сировини.

Атмосферна корозія виникає при експлуатації або зберіганні металевих агрегатів або конструкцій на відкритих майданчиках під дією атмосферних факторів: температури, вологості та різних хімічних сполук, що знаходяться у повітрі [10].

При експлуатації технологічного обладнання, особливо при його розташуванні у ґрунті (заглиблені комунікації, трубопроводи тощо), виникає потреба його захисту від корозійних процесів, що мають електрохімічний характер, який особливо інтенсивно протікає в присутності вологи, у кількості біля 20 % [11, 12].

Виклад основного матеріалу. Для дослідження захисних властивостей було обране пластичне мастило, яке складалося з висококиплячої фракції (початок кипіння $>320^\circ\text{C}$), що отримано шляхом термічної деструкції при атмосферному тиску у лабораторному реакторі періодичної дії, полімерних відходів, з поліетилену високого та низького тиску (ПВТ, ПНТ), поліпропілену (ПП) і полістиролу (ПС). Також, для дослідження було обрано полімервмісний бітум, який містив добавку поліпропілену і пінополістиролу (ППС) у кількості 10 % мас, та був отриманий за технологією, що описано у роботі [7].

На першому етапі лабораторних досліджень було досліджено захисні властивості мастила та полімервмісного бітуму у агресивних середовищах, які моделюють вплив на металеву поверхню атмосферної корозії.

Так, відповідно до ГОСТ9.509 були проведені імітаційні випробування на пластинах, які були виконані зі сталі, марки Ст3. Для цього були заготовлені водні розчини, 10 % NaCl і 3 % Na_2SO_3 в які, помістили пластини з нанесеними на них мастилами (товщина шару нанесення дорівнювала, 0,1 мм), строком на 30 діб. Після цього пластини виймали з розчину і ретельно знімали шар мастила, з наступною візуальною оцінкою їх захисних властивостей (див. рис. 1–3).

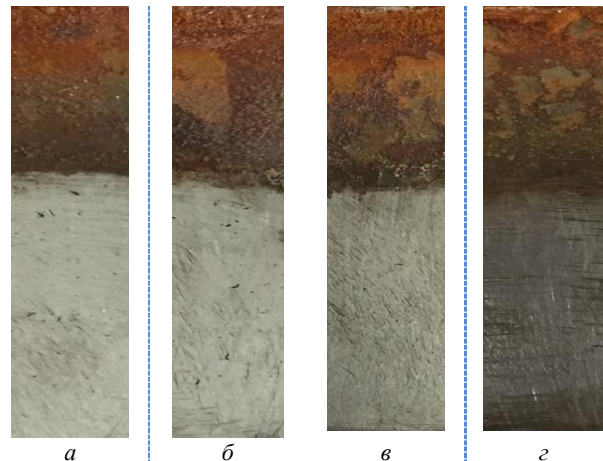


Рисунок 1 – Знімки пластин захищених мастилами, що отримані з ПНТ (а), ПВТ (б), ПП (в) та ПС (г), після перебування у 10 % NaCl

Як показують проведені дослідження, на поверхні сталевих пластин, які були захищені пластичним мастилом та полімервмісним бітумом, не залежно від типу полімеру, повністю відсутні осередки корозії. І, навпаки, та ділянка кожної пластини, що не була захищена мастилом або бітумом піддавалася корозійному впливу агресивного середовища.

Далі, дослідження захисних властивостей, мастила і бітуму відбувалося в умовах виникнення електрохімічного руйнування металеві поверхні, який представляє собою розчинення металу в розчині середовища у вигляді гідратованих іонів (анодний процес) з водневою або кисневою деполаризацією (катодний процес). При цьому, захисні властивості пластичних мастил і полімервмісного бітуму, які виражалися у захисту металевих поверхонь від електрохімічної корозії, визначалися за швидкістю анодного процесу. Для цього були одержані поляризаційні залежності з використанням потенціостату Р-45Х. Залежність значення потенціалу досліджуваного електрода від щільності струму використовувалась для оцінки корозійного захисту розроблених матеріалів [13, 14].

У даній роботі, отримання поляризаційних залежностей відбувалося у лабораторних умовах, з використанням потенціостату Р-45Х. електрична схема підключення потенціостату до досліджуваних зразків, наведено на рис. 4.

Згідно схеми (див. рис. 4), у електрохімічному гнізді розміщали робочий електрод (РЕ) – металеву пластину з нанесеним на неї шаром досліджуваним мастилом, хлорсрібний (насичений) електрод порівняння (ЕП) і платиновий допоміжний електрод (ДЕ).

Вимірювання потенціалу пластини (РЕ) з нанесеним на неї мастилом здійснювалося відносно ЕП. Зміна струму в запропонованій схемі, фіксувалась потенціостатом.

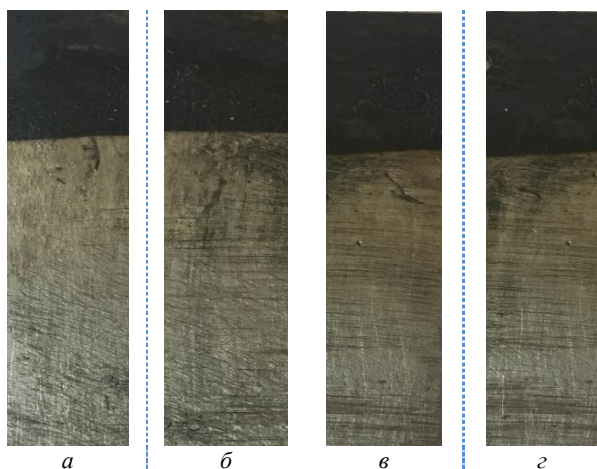


Рисунок 2 – Знімки пластин захищених мастилами, що отримані з ПНТ (а), ПВТ (б), ПП (в) та ПС (г), після перебування у 3 % Na_2SO_3

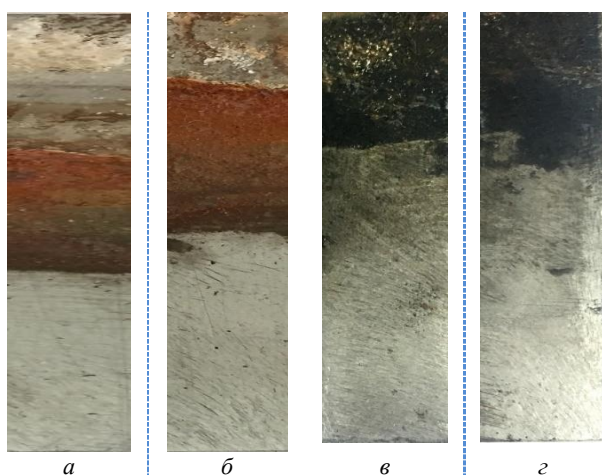


Рисунок 3 – Знімки пластин захищених полімервмісним бітумом, з ПП (а), ППС (б), після перебування у 10% NaCl та з ПП (в), ППС (г), після перебування у 3% Na_2SO_3

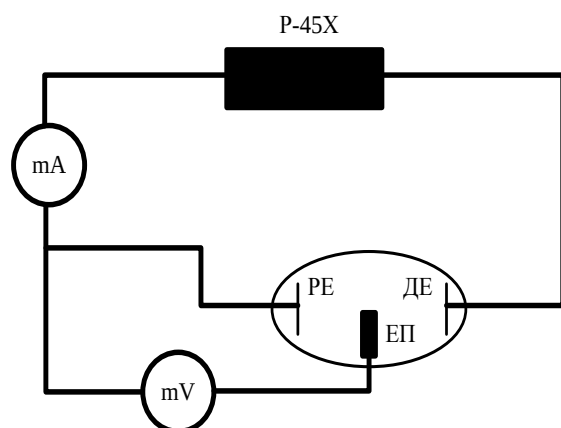


Рисунок 4 – Схема лабораторної установки, що застосовувалася для потенціостатичних вимірювань

Для визначення захисних властивостей, використовувалися робочі електроди зі вуглецевої сталі марки Ст3 ($S_{\text{ел.}}=0,14 \text{ cm}^2$). Неробоча поверхня РЕ ізолювана шаром епоксидної смоли ЕД-5 з затверджувачем поліетиленполіамін (див. рис. 5). шар (товщина шару 0,1 мм) досліджуваних нафтопродуктів був нанесений на робочу ділянку РЕ.

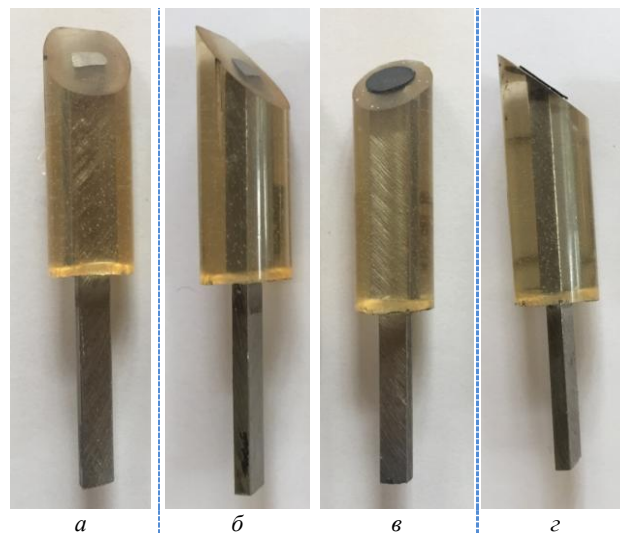


Рисунок 5 – Знімок зовнішнього вигляду робочих електродів: а - чистий робочий електрод; б, в, г – робочий електрод з нафтопродуктом

Безпосередньо перед нанесенням покриттів одержаними мастилами та полімервмісними бітумами електроди зачищали шліфувальною шкуркою до шорсткості із середнім арифметичним відхиленням профілю (R_a) від 0,63 до 1,25 мкм по ГОСТ 2789 (шкурку використовують один раз), потім промивали дистильованою водою і висушували фільтрувальним папером.

Гальванодинамічний режим досліджень виявився не ефективним для досліджуваних захисних покриттів, через великий омичний опір цих покриттів і їх вододобність. Тому вольт-амперні дослідження проводили в потенціодинамічному режимі. Розгортку потенціалу проводили від $-2,0 \text{ V}$ (потенціали виділення водню) до $+2,0 \text{ V}$ (потенціали не тільки виділення кисню, а й утворення пероксисполук на поверхні досліджуваних зразків).

Результати проведених досліджень у 0,5 М розчині NaCl , з використанням потенціостату Р-45Х, представлені на рис. 6.

Проведені дослідження показали, що у дослідженому діапазоні значень потенціалів, на незахищеній металевій пластині, відбувається виділення водню при потенціалах, що перевищують $-0,70 \text{ V}$, та виділення кисню при потенціалах, що перевищують $+0,85 \text{ V}$. На зразках, захищених шаром з досліджуваних мастил та бітумів зростання струму не зафіксовано, що свідчить про високі захисні властивості досліджуваних нафтопродуктів через їх надійну ізоляцію металу основи від контакту з електролітом. Далі, були проведені тривалі вимірювання значення струму на робочому електроді з нанесеним на нього шаром наф-

топродуктів, при постійному потенціалі у +2,5 В, протягом 30 діб (див. рис. 7). Незначний катодний струм пов'язаний з процесами полімеризації на межі розділу метал – покриття. Після процесів полімеризації збільшувалось зчеплення захисного шару з металевою основою, що було зафіксовано при видаленні захисного шару, при закінченні досліджень, для візуального огляду поверхні металевих зразків.

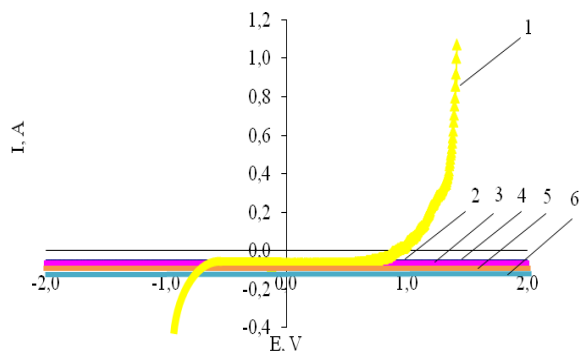


Рисунок 6 – Поляризаційні залежності:
1 – чиста металева пластина; 2 – мастило з ПП; 3 – мастило з ПНТ(ПВТ); 4 – мастило з ПС; 5 – бітум з ПП; 6 – бітум з ППС

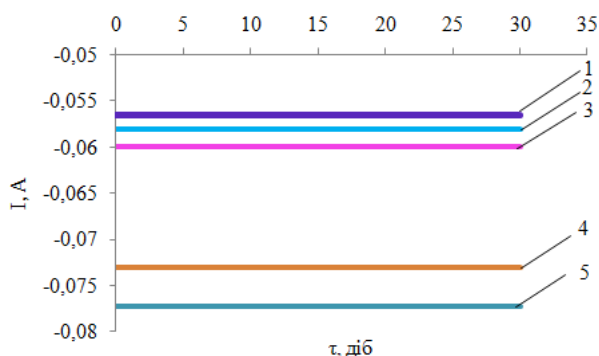


Рисунок 7 – Залежності щільності струму від тривалості випробування: 1 – мастило з ПП; 2 – мастило з ПНТ(ПВТ); 3 – мастило з ПС; 4 – бітум з ПП; 5 – бітум з ППС

Аналізуючи отримані результати досліджень встановлено, що склад захисного покриття впливає на струм полімеризації. Незалежно від типу полімеру, в досліджуваних умовах протягом 30 діб, щільність струму практично не змінює свого значення. Отже, і пластичні мастила і полімервмісні бітуми, які отримані з вторинної сировини, ефективно захищають металеву поверхню від електрохімічного руйнування.

Висновки. Одержані пластичні мастила, і бітуми, які отримані з використанням вторинної сировини, показали високі антикорозійні властивості при захисті досліджуваних зразків Ст 3 у водних розчинах 10 % NaCl і 3 % Na₂SO₃ в широкому діапазоні анодних і катодних потенціалів (–2,0...+2,0 В).

Розроблена технологія термічної деструкції полімерних відходів, з поліетилену високого та низького тиску (ПВТ, ПНТ), поліпропілену (ПП) і полістиролу (ПС) дозволяє ефективно використовувати вторинну

сировину для отримання пластичних мастил та бітумних в'язучих.

Проведені дослідження показали, що і пластичні мастила, і бітуми, які отримані з використанням вторинної сировини, незалежно від типу полімеру володіють високими захисними властивостями, металевої поверхні вуглецевої сталі. Тобто, вони здатні запобігати впливу атмосферної корозії, який досліджувався з використанням імітаційних випробувань у водних розчинах 10 % NaCl і 3 % Na₂SO₃ та електрохімічний корозії, що досліджувалася по поляризаційним залежностям, отриманим з використанням потенціостату Р-45Х.

Список літератури

1. Снижение экологической опасности отработанных масел путем их переработки и утилизации / [В.И. Вигдарович, М.Ч. Залиханов, В.В. Остриков и др.]. – Тамбов, 2012. – 164 с.
2. Boughton B. Environmental assessment of used oil management methods / B. Boughton, A. Horvath // Environmental science & technology. – 2004. – №38(2). – P.353-358. – DOI: <https://doi.org/10.1021/es034236p>.
3. Ибатулин Р.Р. Исследование свойств нефтешламов и способы их утилизации / Р.Р. Ибатулин, И.И. Мутин, М.Н. Исхакова, К.Г. Сахабутдинов // Нефтяное хозяйство. – 2006. – № 11. – С. 116–118.
4. Hegazi S.E.F. Conversion of used Oil into Lubricating Grease and Characteristics Evaluation / S.E.F. Hegazi // International Journal of Science and Research (IJSR). – 2015. – Volume 4. – Issue 4. – P. 1894–1898. – ISSN (Online): 2319-7064, <https://pdfs.semanticscholar.org/d2aa/95cae08bf6f60244c27e0ca561d2d33693e.pdf>.
5. Dixena R. Recycled and Virgin HDPEs as Bleed Inhibitors and Their Rheological Influences on Lubricating Greases Thickened with PP and mPP / R. Dixena, E. Sayanna, R. Badoni // Lubricants. – 2014. – №2. – P. 237-248. – DOI: <https://doi.org/10.3390/lubricants2040237>.
6. Grigorov A. Technology of recycling waste lubricant greases [electronic resource] / A. Grigorov, I.Nahliuk, O. Zelenskii, N. Ponomarenko // Petroleum & Coal journal. – 2019. – Volume 61. – Issue 4. – P. 677-681. – Access mode: https://www.vurup.sk/wp-content/uploads/2019/06/PC-X-2019_Zelenskii_42_rev1.pdf.
7. Mardupenko A. Technology of modified bitumen production for the road construction [electronic resource] / A. Mardupenko, A. Grigorov, I. Sinkevich, A. Tulskaia // Petroleum & Coal journal. – 2019. – Volume 61. – Issue 4. – P. 672-676. – Access mode: https://www.vurup.sk/wp-content/uploads/2019/06/PC-X-2019_Tulskaia_43_rev1.pdf.
8. Asare P.N.A. Evaluation of incorporating plastic wastes into asphalt materials for road construction in Ghana / P.N.A. Asare, F.A. Kuranchie, E.A. Ofosu, F. Verones // Cogent Environmental Science. – 2019. – № 5(1). – DOI: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/23311843.2019.1576373>.
9. Utilization of waste plastic in asphaltting of roads [electronic resource] / [A. Gawande, G.S. Zamre, V.C. Renge etc.] // Sci. Revs. Chem. Commun. – 2012. – № 2(2). – P. 147-157. – Access mode: <https://www.tsijournals.com/articles/utilization-of-waste-plastic-in-asphaltting-of-roads.pdf>.
10. Kusmierek, E. Atmospheric corrosion of metals in industrial city environment / E. Kusmierek, E. Chrzescijanska // Free PMC Article. – 2015. – № 3. – P. 149-154. – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dib.2015.02.017>.
11. Семенова И.Л. Коррозия и защита от коррозии / И.Л. Семенова, Г.М. Флорианович, А.В. Хорошилов. – М.: Физматлит, 2010. – 416 с.
12. Методи захисту обладнання від корозії та захист на стадії проектування [Електронний ресурс] / М.В. Бик, О.І. Букет, Г.С. Васильев – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – 318 с. – Режим доступу : <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/23891> – (Дата звернення 25.06.2018 р.). – Назва з екрана.
13. Кислова О. В. Основы электрохимии / О. В. Кислова, И. С. Макеев

ва. – К. : КНУТД, 2017. – 128 с.

14. Дамаскин Б.Б. Электрохимия / Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий, Г.А.Цирлина. – [2е изд., испр. и перераб.] - М.: Химия, КолосС, 2006. – 672 с.

References (transliterated)

1. Snizheniye ekologicheskoy opasnosti otrabotannykh masel putem ikh pererabotki i utilizatsii / [V.I. Vigdarovich, M.CH. Zalikhanov, V.V. Ostrikov i dr.]. – Tambov, 2012. – 164 p.
2. Boughton B. Environmental assessment of used oil management methods / B. Boughton, A. Horvath // Environmental science & technology. – 2004. – №38(2). – P.353-358. – DOI: <https://doi.org/10.1021/es034236p>.
3. Ibatulin R.R. Issledovaniye svoystv nefteshlamov i sposoby ikh utilizatsii / R.R. Ibatulin, I.I. Mutin, M.N. Iskhakova, K.G. Sakhabutdinov // Neftyanoye khozyaystvo. – 2006. – № 11. – S. 116–118.
4. Hegazi S.E.F. Conversion of used Oil into Lubricating Grease and Characteristics Evaluation / S.E.F. Hegazi // International Journal of Science and Research (IJSR). – 2015. – Volume 4. – Issue 4. – P. 1894-1898. – <https://pdfs.semanticscholar.org/d2aa/95caeb08bf6f60244c27e0ca561d2d33693e.pdf>.
5. Dixena R. Recycled and Virgin HDPEs as Bleed Inhibitors and Their Rheological Influences on Lubricating Greases Thickened with PP and mPP / R. Dixena, E. Sayanna, R. Badoni // Lubricants. – 2014. – №2. – P. 237-248. – DOI: <https://doi.org/10.3390/lubricants2040237>.
6. Grigorov A. Technology of recycling waste lubricant greases [electronic resource] / A. Grigorov, I.Nahliuk, O. Zelenskii, N. Ponomarenko // Petroleum & Coal journal. – 2019. – Volume 61. – Issue 4. – P. 677-681. – Access mode: https://www.vurup.sk/wp-content/uploads/2019/06/PC-X-2019_Zelenskii_42_rev1.pdf.
7. Mardupenko A. Technology of modified bitumen production for the road construction [electronic resource] / A. Mardupenko, A. Grigorov, I. Sinkevich, A. Tulska, // Petroleum & Coal journal. – 2019. – Volume 61. – Issue 4. – P 672-676. – Access mode: https://www.vurup.sk/wp-content/uploads/2019/06/PC-X-2019_Tulska_43_rev1.pdf.
8. Asare P.N.A. Evaluation of incorporating plastic wastes into asphalt materials for road construction in Ghana / P.N.A. Asare, F.A. Kuranchie, E.A. Ofosu, F. Verones // Cogent Environmental Science. – 2019. – № 5(1). – DOI: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/23311843.2019.1576373>.
9. Utilization of waste plastic in asphaltting of roads [electronic resource] / [A. Gawande, G.S. Zamre, V.C. Renge etc.]// Sci. Revs. Chem. Commun. – 2012. – № 2(2). – P. 147-157. – Access mode: <https://www.tsijournals.com/articles/utilization-of-waste-plastic-in-asphaltting-of-roads.pdf>.
10. Kusmierek, E. Atmospheric corrosion of metals in industrial city environment / E. Kusmierek, E. Chrzescijanska // Free PMC Article. – 2015. – № 3. – P. 149-154. – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dib.2015.02.017>.
11. Semenova I.L. Korroziya i zashchita ot korrozii / I.L. Semenova, G.M. Florianovich, A.V. Khoroshilov. - М.: Fizmatlit, 2010. – 416 p.
12. Metody zakhystu obladnannya vid koroziiyi ta zakhyst na stadiyi proektuvannya [Elektronnyy resurs] / M.V. Byk, O.I. Buket, H.S. Vasylyuk yev – Kyiv : KPI im. Ihorya Sikorskoho, 2018. – 318 p. – Rezhyim dostupu : <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/23891> – (Data zvernennya 25.06.2018 r.). – Nazva z ekrana.
13. Kyslova O. V. Osnovy elektrokhimii / O. V. Kyslova, I. S. Makheyeva. – К. : КНУТД, 2017. – 128 p.
14. Damaskin B.B. Elektrokhiimiya / B.B.Damaskin, O.A.Petriy, G.A.Tsirlina. - [2e izd., ispr. i pererab.] - М.: Khimiya, KolosS, 2006. – 672 p.

Надійшла (received) 16.03.2020

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Григоров Андрій Борисович, (Григоров Андрей Борисович, Grigorov Andriy Borysovych) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри технологія переробки нафти, газу та твердого палива; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5370-7016>; e-mail: grigorovandrey@ukr.net.

Мардупенко Олексій Олександрович (Мардупенко Алексей Александрович, Mardupenko Oleksii Oleksandroych) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3187-6913>; e-mail: aleksey93@ukr.net.

Сінкевич Ірина Валеріївна (Сенкевич Ирина Валериевна, Sinkevich Irina Valeriivna) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри технологія переробки нафти, газу та твердого палива; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6089-0266>; e-mail: ivsaam@gmail.com.

Шевченко Кирил Володимирович (Шевченко Кирил Владимирович, Shevchenko Kyryl Volodymyrovych) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4819-4663>; e-mail: drekstar2007@gmail.com.

Ю.І. САЧАНОВА, М.Д. САХНЕНКО, М.В. ВЕДЬ, Т.О. НЕНАСТИНА, В.О. ПРОСКУРИНА

ВАРІЮВАННЯ РЕЖИМІВ ЕЛЕКТРОЛІЗУ – УНІВЕРСАЛЬНИЙ МЕТОД КЕРУВАННЯ СКЛАДОМ ГАЛЬВАНІЧНИХ ПОКРИВІВ

Доведено можливість електросинтезу і керування складом гальванічних покриттів сплавами на основі металів групи феруму з тугоплавкими металами, зокрема молибденом, з комплексного цитратного електроліту шляхом варіювання режимів електролізу. Встановлено, що постійним струмом формуються покриття з вищим вмістом кисню, зокрема, в означених покриттях фіксується більше оксидів молибдену порівняно з нанесеними уніполярним імпульсним електролізом. В останньому випадку вміст кисню на виступах і в западинах значно менший і становить 21 ат. % і 25 ат. %, відповідно. Показано, що при імпульсному електролізі вміст металевої форми молибдену вищий за рахунок відновлення оксидів молибдену проміжних ступенів окиснення ад-атомами водню, що утворюються в парціальній катодній реакції. Відновлення відбувається внаслідок спілловер-ефекту, реалізація якого найбільш ефективна впродовж паузи імпульсного струму. Обґрунтовано формування оксидної фази допанта безпосередньо в процесі електролізу без введення в електроліт як другої фази. Залежно від повноти перебігу цього процесу створюються умови для формування металевого покриття тернарним сплавом або металоксидним композитом, друга фаза якого складається з оксидів молибдену в проміжному ступені окиснення, тобто утворюється безпосередньо в електродному процесі. За результатами атомно-силової мікроскопії встановлено, що покриття, синтезовані в гальваностатичному режимі, можуть бути класифіковані як композитні електролітичні матеріали, тоді як катодний осад, отриманий нестационарним електролізом, можна віднести до металевих. Покриття, отримані в імпульсному режимі, характеризуються меншою пористістю. Визначено вільну енергію поверхні для металевих і композитних покриттів, значення якої становлять 127,74 мДж/м² та 118,10 мДж/м². Тестуванням електрокаталітичних властивостей тернарних сплавів Fe–Co–Mo в реакції електролітичного виділення водню отримано високі значення густини струму обміну водню як для металевих, так і композитних покриттів.

Ключові слова: композитні покриття, металеві покриття, електроліз, спілловер-ефект, молибден, вільна енергія поверхні, каталітична активність, реакція виділення водню

Ю. И. САЧАНОВА, Н. Д. САХНЕНКО, М. В. ВЕДЬ, Т. А. НЕНАСТИНА, В. О. ПРОСКУРИНА

ВАРЬИРОВАНИЕ РЕЖИМОВ ЭЛЕКТРОЛИЗА – УНИВЕРСАЛЬНЫЙ МЕТОД УПРАВЛЕНИЯ СОСТАВОМ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Доказана возможность электросинтеза и управления составом гальванических покрытий сплавами на основе металлов группы железа с тугоплавкими металлами, в частности молибденом, из комплексного цитратного электролита путем варьирования режимов электролиза. Установлено, что постоянным током формируются покрытия с высоким содержанием кислорода, в частности, в указанных покрытиях фиксируется больше оксидов молибдена в сравнении с нанесенными уніполярным импульсным электролизом. В последнем случае содержание кислорода на выступах и в западинах значительно меньше и составляет 21 ат. % и 25 ат. %, соответственно. Показано, что при импульсном электролизе содержание металлической формы молибдена выше в результате восстановления оксидов молибдена промежуточных степеней окисления ад-атомами водорода, которые образуются в парциальной катодной реакции. Восстановление происходит вследствие спилловвер-эффекта, реализация которого наиболее эффективна в течение паузы импульсного тока. Обосновано формирование оксидной фазы допанта непосредственно в процессе электролиза без введения в электролит как второй фазы. В зависимости от полноты протекания этого процесса создаются условия для формирования металлического покрытия тернарными сплавами или металоксидными композитами, вторая фаза которого состоит из оксидов молибдена промежуточных степеней окисления, то есть образуется непосредственно в электродном процессе. По результатам атомно-силовой микроскопии установлено, что покрытия, синтезированные в гальваностатическом режиме, могут быть классифицированы как композитные электролитические материалы, тогда как катодный осадок, полученный нестационарным электролизом, можно отнести к металлическим. Покрытия, полученные в импульсном режиме, характеризуются меньшей пористостью. Рассчитана свободная энергия поверхности для металлических и композитных покрытий, значения которой составляют 127,74 мДж/м² и 118,10 мДж/м². Тестированием электрокаталитической активности тернарных сплавов Fe–Co–Mo в реакции электролитического выделения водорода получены высокие значения плотности тока обмена водорода как для металлических, так и композитных покрытий.

Ключевые слова: композитные покрытия, металлические покрытия, электролиз, спилловвер-эффект, молибден, свободная энергия поверхности, каталитическая активность, реакция выделения водорода

YU. I. SACHANOVA, N. D. SAKHNENKO, M. V. VED', T. A. NENASTINA, V. O. PROSKURINA
ELECTROLYSIS MODES VARIATION AS A UNIVERSAL METHOD FOR CONTROL THE ELECTROLYTIC COATING COMPOSITION

The possibility of electrosynthesis and control of the composition of galvanic coatings by alloys based on metals of the iron group with refractory metals, in particular molybdenum, from a complex citrate electrolyte by varying the electrolysis modes has been proved. It has been established that coatings with a high oxygen content are formed by direct current, namely, more molybdenum oxides are fixed in these coatings in comparison with coatings used in unipolar pulsed electrolysis. In the latter case, the oxygen content on the protrusions and depressions is much lower and is respectively 21 at. % And 25 at. %. It was shown that during pulsed electrolysis, the content of the metal form of molybdenum is higher as a result of the reduction of molybdenum oxides with intermediate oxidation levels by hydrogen ad-atoms, which are formed in the partial cathodic reaction. The reduction occurs due to the spillover effect, the implementation of which is most effective during a current interruption. The formation of the oxide phase of inclusions directly during electrolysis without introducing it into the electrolyte as a second phase is justified. Depending on the completeness of this process, conditions are created for the formation of a metal coating from ternary alloys or metal oxide composites, the second phase of which consists of molybdenum oxides of an intermediate oxidation state, that is, a process is formed directly in the electrode. According to the results of atomic force microscopy, it was found that coatings synthesized in the galvanostatic mode can be classified as composite electrolytic materials, and the cathode deposit obtained as a result of unsteady electrolysis can be attributed to metal. The doped coatings obtained in a pulsed

© Ю.І. Сачанова. М.Д. Сахненко. М.В. Вель. Т.О. Ненастіна. В.О. Проскуріна. 2020

mode are characterized by lower porosity. The surface free energy for metal and composite coatings was calculated, the values of which are 127.74 mJ/m² and 118.10 mJ/m². When testing the electrocatalytic activity of Fe-Co-Mo ternary alloys in the reaction of electrolytic hydrogen evolution, high values of the hydrogen exchange current density were obtained both for metal and composite coatings.

Keywords: composite coatings, metal coatings, electrolysis, spillover effect, molybdenum, surface free energy, catalytic activity, reaction of hydrogen evolution.

Вступ.

В поточний час висувуються чіткі вимоги до процесів синтезу матеріалів, які використовуються для надання важливих характеристик поверхні деталей. Вирішення таких питань можливе за умов покращення стану поверхні шляхом нанесення на поверхню виробів покриттів з чітко визначеними властивостями [1–7]. Серед розмаїття способів формування поверхневих шарів особливе місце посідає нанесення електролітичних покриттів сплавами, яке вбачається найбільш економічним способом та має ряд переваг, головними з яких є можливість отримання тонкошарових покриттів з заданими експлуатаційними характеристиками [4–7]. Особливий інтерес привертають металеві системи на основі перехідних металів з тугоплавкими, зокрема молібденом елементами [5, 8, 9]. Аналіз науково-технічної інформації свідчить, що саме такі системи характеризуються високими експлуатаційними характеристиками. Значний інтерес саме до цих сплавів пов'язаний з їхнім значним теоретичним та практичним потенціалом.

Іншим способом підвищення споживчих властивостей покриттів може бути введення до складу металевої матриці легувальних компонентів [10–17], на кшталт оксидних сполук, внаслідок чого відбувається формування металоксидних композицій варійованого складу. Можна вважати, що керування останнім дозволить як прогнозувати властивості покриттів, так і поширити сфери їхнього застосування. Але за такого підходу головною проблемою залишається введення другої фази до складу електроліту, його стабілізація та контроль і коригування складу. Розв'язання означеної проблеми вбачається нами в такій організації електрохімічного синтезу, коли оксидна фаза може бути синтезована безпосередньо в процесі електролізу.

Методика експерименту. Покриття системи Fe-Co-Mo формували з комплексного цитратного електроліту [18], який готували з реактивів кваліфікації “х.ч.” і “ч.д.а.”: Fe₂(SO₄)₃·9H₂O (ГОСТ 9485); CoSO₄·7H₂O (ГОСТ 4462); Na₂MoO₄·2H₂O (ГОСТ 10931); Na₃C₆H₅O₇·2H₂O (ГОСТ 22280); Na₂SO₄ (ГОСТ 4166); H₃BO₃ (ГОСТ 9656). Як підкладку застосовували мідну стрічку марки М0. Електроосадження тернарних сплавів у гальваностатичному режимі здійснювали за допомогою джерела постійного струму Б5-47. Формування в імпульсному режимі проводили з використанням потенціостату ПІ-50-1.1 з програматором ПР-8. В процесі електролізу використовували комірку стандартного зразка для електрохімічних вимірювань ЯСЕ-2 (ТУ 25-05). Модифікований варіант для проведення експериментів у лабораторних умовах являв собою циліндричну комірку, облаштовану трьома входами зі стандартними шліфами – для робочого електрода, на поверхню яко-

го нанесено синтезований електродний матеріал, допоміжного та електрода порівняння.

Візуальний аналіз поверхні електроосаджених покриттів в лабораторних умовах проводили за допомогою оптичного мікроскопу марки МБС-9. Топографію поверхні вивчали методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) з використанням мікроскопа NT-206. Хімічний склад одержаних покриттів визначали за результатами енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії із застосуванням електронно-зондового мікроаналізатора Oxford INCA Energy 350 (збудження рентгенівського випромінювання здійснювали опроміненням зразків пучком електронів з енергією 15 keV), інтегрованого в систему сканівного електронного мікроскопа (СЕМ).

При вимірюванні значень вільної енергії поверхні використовували метод сидячої краплі, за яким крайовий кут змочування залежить від значень поверхневих натягів на межах розподілу трьох фаз.

Тестування каталітичної активності покриттів, сформованих за різних режимів та встановленого складу, проводили в розчинах відмінної кислотності.

Результати та їх обговорення. Покриття, нанесені як постійним так, і уніполярним імпульсним струмом, характеризуються щільною поверхнею та притаманним металевим блиском [19]. Але різниця режимів безсумнівно впливає на склад синтезованих покриттів. На нашу думку, не лише вміст сплавотвірних компонентів, а й неметалевих складових, зокрема, кисню, має безпосередній вплив на характер поверхні. Враховуючи кількість останнього в покриттях можна, з високим ступенем імовірності, прогнозувати властивості, а відтак і поведінку покриттів залежно від умов експлуатації.

Дослідження морфології тернарних сплавів заліза, кобальту і молібдену здійснювали на зразках, сформованих в гальваностатичному та імпульсному режимах, витриманих не менше доби в лабораторних умовах за температури 20±1 °С, а також сталості вологості приміщення. Витримку зразків протягом доби здійснювали через кілька причин. По-перше, з метою максимально наблизити умови використання покриттів до технологічного процесу на виробництві та, по-друге, з метою завершення релаксаційних процесів структуроутворення. Аналіз поверхневого шару синтезованих покриттів із прогнозованими відмінностями у морфології показав різний склад компонентів на виступах та в упадинах покриттів, що підтверджує наші припущення щодо впливу кисню на склад та структуру покриттів [20].

За результатами атомно-силової мікроскопії було встановлено нерівномірний розподіл компонентів по поверхні покриттів, отриманих в гальваностатичному режимі при густині струму 3 А/дм². Так, через відновлення молібдат-іону до проміжних оксидів і металевої фази молібдену на виступах рельєфу зафіксовано пе-

реважно наявність металевого молибдену, тоді як в упадинах зареєстровано суттєве збільшення вмісту кисню за рахунок включення у покриття проміжних оксидів тугоплавкого компоненту. Покриття характеризуються шорсткою поруватою поверхнею, що безсумнівно є результатом паралельного виділення водню, а також включенням високої кількості кисню до складу. За таких умов електролізу вміст тугоплавкого компоненту зафіксовано в інтервалі 24,5–27 ат.%, тоді як кількість кисню знаходиться в межах 3335 ат.%. Такі усереднені значення концентрації кисню, який входить до складу частинок оксидів молибдену в проміжних ступенях окиснення, є підставою вважати металоксидні покриття Fe-Co-MoO_x композитними матеріалами.

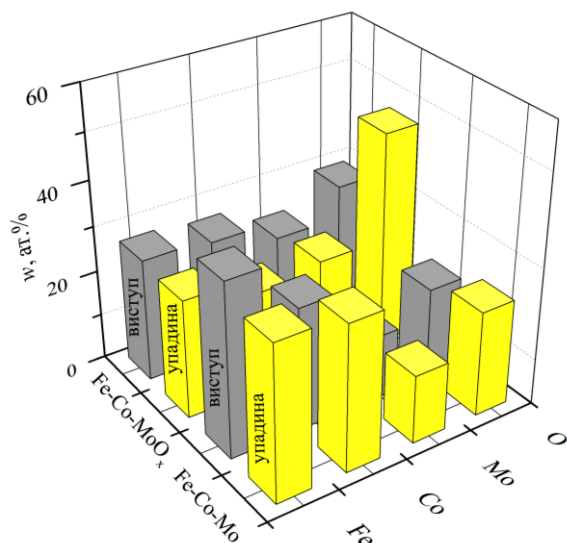


Рисунок 1 – Склад покриттів Fe-Co-MoO_x, нанесених в гальваностатичному режимі струмом $i = 3 \text{ А/дм}^2$, та Fe-Co-MoO імпульсним електролізом; $i = 3 \text{ А/дм}^2$, $t_i / t_n = 5 \text{ мс} / 10 \text{ мс}$. Тривалість електролізу 20 хв.

Дослідженням складу покриттів, сформованих уніполярним імпульсним струмом встановлено зменшення кількості кисню, що пов'язано з відновленням тугоплавкого компоненту не тільки внаслідок електрохімічної стадії, а й в хімічній стадії адсорбованими ад-атомами водню, перебіг якої активно відбувається впродовж паузи. Вміст кисню зменшується як на виступах, так і в упадинах – до 21 та 25 ат.%, відповідно. Внаслідок більш повного перебігу хімічної стадії такі покриття характеризуються меншою кількістю пор [19, 20].

Отримані результати, а саме відмінний вміст металевих фази та частинок оксидів молибдену, склали підгрунтя для віднесення покриттів, отриманих з одного електроліту, але за різних режимів, до двох груп. Катодний осад, синтезований при поляризації постійним струмом, який характеризується високим вмістом кисню і меншим вмістом легувального компоненту, віднесено до композитних покриттів. Тоді як покриття, отримані імпульсним електролізом, що містять більшу частку металевих молибдену та помітно меншу кількість кисню, можуть бути класифіковані як ме-

талеві покриття. На підставі цього можна очікувати відмінності і у характері поверхні катодних матеріалів, зокрема різницю у значеннях вільної енергії поверхні (ВЕП).

Відомо, адсорбція іонів кисню на поверхні покриттів, які витісняють еквівалентну кількість вільних поверхневих електронів металів, призводить до формування пасиваційного бар'єру, який суттєво зменшує значення вільної енергії поверхні покриттів. Для композитних і металевих покриттів характерними є високі значення полярної складової ВЕП, що свідчить про полярність поверхні. Так, дисперсійна складова для композитів Fe-Co-MoO_x становить 126,07 мДж/м², тоді як для металевих сягає 115,35 мДж/м². Значення полярної складової для Fe-Co-Mo дорівнює 1,66 мДж/м², що майже в півтора рази менше, ніж для Fe-Co-MoO_x 2,85 мДж/м². Значення вільної енергії поверхні покриттів Fe-Co-Mo дорівнює 127,74 мДж/м² та перевищує значення ВЕП для мідної основи (60,07 мДж/м²). Радикальна відмінність обумовлена вищими значеннями ВЕП сплавотвірних компонентів. Для покриттів металоксидним композитом Fe-Co-MoO_x отримані дещо менше, у порівнянні з металевим осадом, значення вільної енергії поверхні, яка дорівнює 118,10 мДж/м², що є наслідком вищого вмісту кисню в його структурі.

Враховуючи вплив відмінностей у складі на параметри поверхні покриттів сплавами і композитами, було досліджено їх електрокаталітичні властивості в реакції виділення водню в розчинів електролітів різної кислотності. Тестування електролітичних покриттів, отриманих постійним, так і імпульсним уніполярним струмом, проводили для осадів із різних вмістом компонентів. За результатами аналізу вольтамперограм було визначено коефіцієнти Тафеля, за якими розраховували густину струму обміну (табл. 1). На підставі результатів тестування встановлено високі значення густини струму обміну в реакції виділення водню на тернарних сплавах системи Fe-Co-Mo(MoO_x) як в лужному, так і кислому середовищах. Наявну відмінність у поведінці металевих і металоксидних композитів можна пояснити впливом декількох чинників, серед яких, на наш погляд, найбільш значущими були наступні. По-перше, це різний вміст тугоплавкого компонента, який, що відомо, не є індивідуально каталітично активним електродним матеріалом означеної реакції, на відміну від інших сплавотвірних компонентів. По-друге, коефіцієнт a знижується в процесі розвинення поверхні електродних матеріалів [21] та при вивільненні їх від поверхневих оксидів [22, 23], що сприяє встановленню інших значень для металевих сплавів відносно композитних осадів. Електрокаталітична поведінка покриттів із відмінним співвідношенням сплавотвірних компонентів може також бути пояснена різним співвідношенням інтерметалевих сполук [24, 25], наявністю відновленого або до металевих стану, або проміжного оксиду молибдену, а також підвищеною адсорбцією атомарного водню на поверхні молибденвмісної фази в покритті.

Таким чином, за результатами тестування електрокаталітичних властивостей тернарних сплавів

Fe–Co–Mo(MoO_x) отримано високі значення густини струму обміну водню як для металевих, так і компо-

зитних покриттів порівняно із значеннями, що характерні для окремих сплавотвірних компонентів.

Таблиця 1 – Електрокаталітичні характеристик композитних Fe–Co–MoO_x і металевих Fe–Co–Mo покриттів в реакції виділення водню

Тип покриття	$\omega(M)$, ат. %	Кислотність середовища								
		pH 3			pH 5,5			pH 9,5		
		$-a$, В	$-b$, В	$-\lg i_H^0$ [A/cm ²]	$-a$, В	$-b$, В	$-\lg i_H^0$ [A/cm ²]	$-a$, В	$-b$, В	$-\lg i_H^0$ [A/cm ²]
Композитні	Fe – 31 Co – 31 Mo – 38	0,84	0,26	3,20	0,94	0,25	3,76	0,46	0,14	3,28
	Fe – 51 Co – 36 Mo – 13	0,68	0,24	2,83	0,48	0,20	2,40	1,00	0,24	4,1
Металеві	Fe – 45 Co – 37 Mo – 18	0,74	0,21	3,52	0,79	0,22	3,60	0,52	0,16	3,25
	Fe – 51 Co – 45 Mo – 14	0,78	0,23	2,8	0,50	0,21	2,39	0,86	0,22	3,9

Висновки.

1. Застосуванням гальваностатичного та імпульсного електролізу отримані покриття тернарним сплавом системи Fe–Co–Mo з щільною поверхнею і притаманним металевим блиском. При цьому встановлено вищий вміст молибдену у складі покриттів, синтезованих імпульсним електролизом. Покриття, сформовані постійним струмом характеризуються вищим вмістом кисню в упадинах і на виступах, порівняно з іншим режимом. Такі відмінності у складі покриттів пояснюються перебігом впродовж паузи хімічної реакції відновлення проміжних оксидів молибдену ад-атомами водню внаслідок реалізації спіллов ефекту. На підставі результатів стосовно вмісту оксигену, покриття, отримані з комплексних цитратних електролітів постійним струмом і імпульсним струмом можна класифікувати як композитні та металеві.

2. Встановлено, що значення вільної енергії поверхні металевих покриттів і композитів становлять 127,74 мДж/м² і 118,10 мДж/м², відповідно. ВЕП поверхні композитів Fe–Co–MoO_x нижча за ВЕП металевого сплаву Fe–Co–Mo завдяки більшому вмісту кисню в його структурі, внаслідок чого покриття композитами є хімічно стійкішими. Крім того, покриття системи Fe–Co–Mo(MoO_x) характеризуються як гідрофобні.

3. Досліджено електрокаталітичну активність покриттів системи Fe–Co–Mo в катодних реакціях виділення водню з лужних і кислих середовищ, яка внаслідок реалізації синергетичного ефекту вища порівняно із індивідуальними металами. Отримані значення густини струму обміну реакції виділення водню на композитних покриттях в усіх модельних розчинах вище, ніж для металевих покриттів.

References (transliterated)

1. Podlaha E., Landolt D. Induced codeposition: III. Molybdenum alloys with nickel, cobalt and iron. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, № 144 (5), pp. 1672-1680.

2. Electrodeposition FeCoNi thin film for magnetic-MEMS device. Yoo B.Y., Hernandez S.C., Park D.-Y. et al. *J. Electrochemical Acta*, 2001, Vol. 51, № 28, pp. 6217-6612.

3. Bouhouch L., Fadel M. Magnetic properties of the electrolytic alloys Ni–Fe. *J. Physica Status Solidi*, 2006, Vol. 3, № 9, pp. 3253-3256.

4. Toneguzzo Ph., Viau G., Acher O. et al. CoNi and FeCoNi fine particles prepared by the polyol process: Physico-chemical characterization and dynamic magnetic properties. *J. Materials Science*, 2000, Vol. 35, № 15, pp. 3767-3784.

5. Fukushima H., Akiyama T., Akagi S. et al. Role of iron-group metals in the induced-codeposition of molybdenum from aqueous solution. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 1979, Vol. 20, № 7, pp. 358-364.

6. Zhang Y., Ivey D.G. Electrodeposition of nanocrystalline CoFe soft magnetic thin films from citrate-stabilized baths. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, Vol. 204, pp. 171-178.

7. Gómez E., Pellicer E., Vallés E. Electrodeposited cobalt+copper thin films on ITO substrata. *J. of Electroanalytical Chem*, 2001, Vol. 517, № 1–2, pp. 63-68.

8. Srivastava M., Anandan C., William Grips V.K. Ni–Mo–Co ternary alloy as a replacement for hard chrome. *App. Surf. Science*, 2013, Vol. 285, pp. 167-174.

9. Ramesh L., Sheshadri B.S., Mayanna S.M. Electrolytic preparation and characterization of Ni–Fe–Mo alloys: cathode materials for alkaline water electrolysis. *Int. J. of Energy Research*, 1999, Vol. 23, № 10, pp. 919-924.

10. Гузун М.В., Бобанова Ж.И., Вида-Симити И. и др. Структура, физико-механические и эксплуатационные свойства композиционных покрытий на основе железа и его сплавов. *Электронная обработка материалов*, 2006, № 5, С. 20-27.

11. Bakhit B., Akbari A., Nasirpour F. et al. Corrosion resistance of Ni-Co alloy and Ni-Co/SiC nanocomposite coatings electrodeposited by sediment codeposition technique. *Applied Surface Science*, 2014, Vol. 307, pp. 351-359.

12. Danilov F. I., Sknar Yu. E., Amiruloeva N. V. Kinetics of Electrodeposition of Ni-ZrO₂ Nanocomposite Coatings from Methanesulfonate Electrolytes. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2016, Vol. 52, № 5, pp. 494-499.

13. Данилов Ф.И., Проценко В.С., Скар Ю.Е. Электрохимический синтез и свойства композиционных покрытий на основе переходных металлов. *Вопросы химии и химической технологии*, 2015, № 2, С. 25-45.

14. Silkin, S.A., Belevskii, S.S., Gradinar', A.S. et al. Electrodeposition of nanocrystalline Co-W coatings from citrate electrolytes under controlled hydrodynamic conditions. Part 3: The micro- and macrodistribution of the deposition rates, the structure, and the mechanical properties. *Surface Engineering and Applied Electro-*

- chemistry, 2010, Vol. 46, pp. 206-212.
15. Скар І. В., Баскевич А. С., Скар Ю. Е. Влияние серосодержащих органических добавок на электроосаждение никеля из метансульфоновых электролитов. *Вопросы химии и химической технологии*, 2011, № 4(2), С. 183-185.
 16. M. D. Sakhnenko, M. V. Ved', I. Yu. Ermolenko et al. Design, Synthesis, and Diagnostics of Functional Galvanic Coatings Made of Multicomponent Alloys. *Mater Sci*, 2017, Vol. 52, №5, pp.680-686
 17. Кунтий О.І. Гальванотехніка: монографія. – Львів: НУ «Львівська політехніка», 2004. – 236 с.
 18. M. V., Sakhnenko M. D., Karakurkchi H. V. et al. Functional Properties of Fe–Mo and Fe–Mo–W Galvanic Alloys. *Mater Sci*, 2016, Vol. 51, №5, pp 701–710.
 19. Sachanova Yu.I., Ved M.V., Ermolenko I.Yu. et al. Methods for controlling the composition and morphology of electrodeposited Fe–Mo and Fe–Co–Mo coatings. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2017, Vol. 53, № 6, pp. 525–532.
 20. Yar-Mukhamedova G. Sh, Sakhnenko N. D., Ved' M. V., et al. Surface analysis of Fe-Co-Mo electrolytic coatings. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2017, Vol.213, 012019–6 p. doi:10.1088/1757-899X/213/1/012019
 21. Gennero M.R., Chialvo A.C. Kinetics of hydrogen evolution reaction with Frumkin adsorption: Re-examination of the Volmer-Heyrovsky and Volmer-Tafel routes. *Electrochimica Acta*, 1998, Vol. 44, pp. 841-851.
 22. Фрумкин А.Н. Избранные труды: Перенапряжение водорода – М.: Наука, 1988. – 240 с
 23. Кузнецов В.В., Калинина Л.А., Пшеничкина Т.В. Электрокаталитические свойства осадков сплава кобальт-молибден в реакции выделения водорода. *Электрохимия*, 2008, Том 44, № 12, С. 1449-1457.
 24. Sachanova Yu.I., Yermolenko I.Yu., Ved M.V. et al. Refractory metals influence on the properties of Fe-Co-Mo(W) electrolytic alloys. *Materials Today: Proceeding*, 2019, Vol. 6, pp. 121-128.
 25. Yermolenko I.Y., Ved M.V., Sakhnenko N.D., Sachanova Y.I. Composition, morphology, and topography of galvanic coatings Fe-Co-W and Fe-Co-Mo. *Nanoscale research letters*, 2017, Vol. 12, № 1, pp. 352. doi: 10.1186/s11671-017-2128-3.

Надійшла (received) 16.03.2020

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Сачанова Юлія Іванівна (Сачанова Юлия Ивановна, Sachanova Yuliya) – Військовий інститут танкових військ Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут", молодший науковий співробітник, Харків; тел.: ORCID: 0000-0003-1651-8704, e-mail: organick@ukr.net.

Сахненко Микола Дмитрович (Сахненко Николай Дмитриевич, Sakhnenko Mykola) – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедри фізичної хімії, Харків; тел.: ORCID: 0000-0002-5525-9525, e-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua.

Ведь Марина Віталіївна (Ведь Марина Витальевна, Ved' Maryna) – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри загальної та неорганічної хімії, Харків; тел.: ORCID: 0000-0001-5719-6284, e-mail: vmv@kpi.kharkov.ua.

Ненастіна Тетяна Олександрівна (Ненастина Татьяна Александровна, Tetiana Nenastina) – кандидат технічних наук, доцент, Харківський національний автомобільно-дорожній університет, доцент кафедри технології дорожньо-будівельних матеріалів і хімії; м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0001-6108-4023; e-mail: nenastina@ukr.net.

Проскурин Валерія Олегівна (Проскурин Валерия Олеговна, Valeria Proskurina) – кандидат технічних наук, асистент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», асистент кафедри загальної та неорганічної хімії; м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0003-4215-4190; e-mail: voproskurina@gmail.com.

В.І. БУЛАВІН, І.М. В'ЮНИК, А.В. КРАМАРЕНКО, О.І. РУСИНОВ

ОСОБЛИВОСТІ ВСТАНОВЛЕННЯ БЛИЖНЬОЇ СОЛЬВАТАЦІЇ ІОНІВ ТЕТРААЛКІЛАМОНІУ В РОЗЧИННИКАХ З ПРОСТОРОВОЮ СІТКОЮ Н-ЗВ'ЯЗКІВ

Коефіцієнт дифузії та довжина дифузійного зміщення ($\bar{d}$) 5 іонів тетраалкіламонію (ТАА) (від Me_4N^+ до Pe_4N^+) у воді, етиленгліколі (ЕГ), формаміді (Ф) і моноетаноламіні (МЕА) розраховані на підставі літературних даних щодо їх граничної молярної електричної провідності при 298,15 К. У якості критерію сольватованості іонів використано знак відхилення від закону Стокса-Ейнштейна у вигляді ($\bar{d} - r_i$), де r_i – структурний радіус іона. Встановлений тип ближньої сольватації катіонів ТАА у вивчених розчинниках: позитивна, якщо параметр ($\bar{d} - r_i$) > 0; негативна – при значеннях ($\bar{d} - r_i$) < 0. Розрахунок різниці ($\bar{d} - r_i$) проведено з використанням 4-х шкал радіусів іонів ТАА: Робінсона-Стокса, Бартеля, Маркуса і Крумгальза. Показано, що адекватні величини міри гідрофобної гідратації іонів ТАА у воді ($\bar{d} - r_i > 0$) можна отримати для гідродинамічної граничної умови «ковзання», що залежить від шкали структурних радіусів іонів ТАА. Ґрунтуючись на експериментальних результатах дослідження сольфобної сольватації іонів ТАА у воді, формаміді, етиленгліколі та моноетаноламіні, умовно перевагу надано шкалі радіусів Ван-дер-Ваальса Маркуса як найбільш фізично обґрунтованій.

Аналіз результатів розрахунку величини $\bar{d}$ для катіонів ТАА у вивчених розчинниках показав, що ця характеристика для перших п'яти симетричних іонів ТАА має найбільше значення у воді, а найменше в МЕА. В ряду $\text{H}_2\text{O} - \text{Ф} - \text{ЕГ} - \text{МЕА}$ величина $\bar{d}$ зменшується, що узгоджується зі зростанням в цьому ряду розчинників їх в'язкості.

З метою усунення неоднозначностей при розрахунку кількісних характеристик ближньої сольватації розроблено загальний підхід, заснований на використанні конкретної шкали радіусів та гідродинамічної умови «ковзання» іона при задаванні закону Стокса-Ейнштейна.

Ключові слова: іони тетраалкіламонію, дифузія, електрична провідність, довжина дифузійного зміщення, сольвофобна та негативна сольватація

В.И. БУЛАВИН, И.Н. ВЬЮНИК, А.В. КРАМАРЕНКО, А.И. РУСИНОВ

ОСОБЕННОСТИ УСТАНОВЛЕНИЯ БЛИЖНЕЙ СОЛЬВАТАЦИИ ИОНОВ ТЕТРААЛКИЛАММОНИЯ В РАСТВОРИТЕЛЯХ С ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СЕТКОЙ Н-СВЯЗЕЙ

Коефициент диффузии и длина диффузионного смещения ($\bar{d}$) 5 ионов тетраалкиламмония (ТАА) (от Me_4N^+ до Pe_4N^+) в воде, этиленгликоле (ЭГ), формамиде (Ф) и моноэтаноламин (МЭА) рассчитаны на основании литературных данных по их предельной молярной электрической проводимости при 298, 15 К. В качестве критерия сольватированности ионов использован знак отклонения от закона Стокса-Эйнштейна в виде ($\bar{d} - r_i$), где r_i – структурный радиус иона. Установлен тип ближней сольватации катионов ТАА в изученных растворителях: положительная, если параметр ($\bar{d} - r_i$) > 0; отрицательная – при значениях ($\bar{d} - r_i$) < 0. Расчет разности ($\bar{d} - r_i$) проведен с использованием 4-х шкал радиусов ионов ТАА: Робинсона-Стокса, Бартеля, Маркуса и Крумгальза. Показано, что адекватные величины меры гидрофобной гидратации ионов ТАА в воде ($\bar{d} - r_i > 0$) можно получить для гидродинамического граничного условия «скольжения», которое зависит от шкалы структурных радиусов ионов ТАА. Основываясь на экспериментальных результатах исследования сольфобной сольватации ионов ТАА в воде, формамиде, этиленгликоле и моноэтаноламин, условно преимущество отдано шкале радиусов Ван-дер-Ваальса Маркуса как наиболее физически обоснованной. Анализ результатов расчета величины $\bar{d}$ для катионов ТАА в изученных растворителях показал, что эта характеристика для первых пяти симметричных ионов ТАА имеет наибольшее значение в воде, а меньше всего в МЭА. В ряду растворителей $\text{H}_2\text{O} - \text{Ф} - \text{ЭГ} - \text{МЭА}$ величина $\bar{d}$ уменьшается, что согласуется с ростом в этом ряду растворителей их вязкости. С целью устранения неоднозначностей при расчете количественных характеристик ближней сольватации разработан общий подход, основанный на использовании конкретной шкалы радиусов и гидродинамического условия «скольжения» иона при задании закона Стокса-Эйнштейна.

Ключевые слова: ионы тетраалкиламмония, электрическая проводимость, диффузия, длина диффузионного смещения, сольвофобная и отрицательная сольватация

V.I. BULAVIN, I.N. VYUNNIK, A.V. KRAMARENKO, A.I. RUSINOV

SPECIFICS OF ESTABLISHING TETRAALKYLAMMONIUM IONS NEAR SOLVATION' IN SOLVENTS WITH A SPATIAL NETWORK OF H-BONDS

Diffusion coefficient and diffusion displacement length ($\bar{d}$) of 5 tetraalkylammonium (TAA) ions (from Me_4N^+ to Pe_4N^+) in water, ethylene glycol (EG), formamide (F), and monoethanolamine (MEA) are calculated from literature data on the limiting molar electrical conductivity of these ions at 298.15 K. The sign of deviation from the Stokes-Einstein law in the form ($\bar{d} - r_i$), where r_i is ion structural radius as a criterion for solvation of ions is used. In these solvents type of near solvation for TAA cations was established: positive if the parameter It is shown that adequate values of the degree of hydrophobic hydration of TAA ions in water > 0 can be obtained for the hydrodynamic boundary slip condition > 0 ; negative - for values ($\bar{d} - r_i$) < 0. The difference ($\bar{d} - r_i$) using 4 scales of TAA ions radii was calculated: Robinson-Stokes, Barthel, Marcus and Krumgalz. It is shown

© В.І. Булавін. І.М. В'юник. А.В. Крамаренко. О.І. Русинов. 2020

that adequate values of the degree of hydrophobic hydration of TAA ions in water ($\bar{d} - r_i > 0$) can be obtained for the hydrodynamic boundary "slip" condition. The last depend on the scale of TAA ions structural radii. We analysed experimental results of studying solvophobic solvation of TAA ions in water, formamide, ethylene glycol and monoethanolamine and concluded that the van der Waals Marcus radius scale is the most physically reasonable. Parameter $\bar{d}$ has maximum value in water and minimum one in monoethanolamine for the first five symmetric TAA ions in these solvents. In the series of H₂O - F - EG - MEA value $\bar{d}$ decreases. This is consistent with the increase in viscosity in this range of solvents. In order to eliminate ambiguities in calculating the quantitative characteristics of near solvation, a general approach was developed. This approach based on the use of a specific scale of radii and hydrodynamic condition of ion "slip" when setting the Stokes-Einstein law.

Keywords: tetraalkylammonium ions, diffusion, electrical conductivity, diffusion displacement length, solvophobic and negative solvation

В розробленому в роботі [1] підході до визначення сольватованості однозарядних іонів у воді знайшлася можливість і для пояснення зовсім іншого механізму впливу іонів з низькою густиною заряду та з аполярними гідрофобними групами на трансляційний обмін молекулами води. У впливі так званих амфіфільних іонів на трансляційну рухомість молекул води на перше місце виступає не заряд, а їх власний розмір [2]. Однак при встановленні сольватованості іонів тетраалкіламонію (ТАА) виникають неоднозначності як конкретного (тільки для іонів ТАА), так і загального (для всіх іонів) характеру. Як міру близької гідратації в роботі [1] запропоновано відхилення від закону Стокса-Ейнштейна у вигляді різниці $(\bar{d} - r_i)$ між довжиною трансляційного зміщення іона ($\bar{d}$) і структурним радіусом (r_i). Ідея використання різниці $(\bar{d} - r_i)$ полягає у відніманні структурного радіуса від експериментально розрахованої за рівнянням закону Стокса-Ейнштейна величини $\bar{d}$. Цим самим ми проводимо корегування (нормування) на в'язкість розчинника. Обґрунтованість такого вибору різниці $(\bar{d} - r_i)$ в якості кількісної міри впливу іона на рухомість найближчих до нього молекул розчинника було проведено в роботі [3] з використанням коефіцієнта тертя, величина якого не залежить від природи діючої на частинку сили [4]. В роботі [3] було показано, що параметр $(\bar{d} - r_i)$ впливає з різниці між загальним (ζ) та в'язкісним (ζ_v) коефіцієнтами тертя, що відповідно характеризуються параметрами $\bar{d}$ і r_i . Параметр $\bar{d}$ розглядається нами [1, 3] як мікроскопічна характеристика довжини деякого дискретного зміщення, яку іон проходить за характерний час між двома рівноважними положеннями. Величина $\bar{d}$ залежить від структурного радіуса іона, температури і розчинника.

Встановлена в роботі [1] кореляція між знаком відхилення $(\bar{d} - r_i)$ від закону Стокса-Ейнштейна і сольватованістю іонів за Самойловим [5] у воді свідчить про те, що дифузія зв'язана з близькою сольватацією іонів, а параметр $\bar{d}$ є її кількісною характеристикою.

Механізм впливу іонів ТАА на рухомість молекул в розчинниках з просторовою сіткою Н-зв'язків, до яких належить і вода, залишається ще далеко не розробленим [6]. Просторова сітка визначає [6] особливість теплового руху молекул розчинника і характеризується певними властивостями. Серед останніх пружність і лабільність сітки Н-зв'язків. Зав-

дяки пружності структура розчинника [6] прагне до початкової конфігурації. Внаслідок прояву лабільності іони створюють навколо себе структуру із молекул води, яка перешкоджає їх тепловому руху. Легка змінюваність сітки Н-зв'язків біля аполярних груп іонів ТАА, їх здатність легко утворювати [6] великі порожнини та слабке утримання іонами молекул води дозволяють вибрати для них гідродинамічну граничну умову «ковзання» (в рівнянні закону Стокса-Ейнштейна коефіцієнт $f = 4\pi$ [3]). Слабке утримання амфіфільними іонами ТАА молекул розчинника, з одного боку, сприяє їх вільному руху, а з другого – додаткове гальмування сітки Н-зв'язків визначає їх рух: іони будуть немов би прослизати між молекулами розчинника, що рухаються в протилежному по відношенню до іонів напрямку. Звертаємо увагу на те, що розрахований параметр $\bar{d}$ за умови «ковзання» на 50 % більше, чим для гідродинамічної умови «прилипання» ($f = 6\pi$ [3]). Питання вибору гідродинамічної умови і для інших іонів у воді ще не має однозначного рішення [7].

Структурний радіус іона розглядали як його невід'ємну і незмінну властивість, як характеристику, що кількісно враховує його поведінку в континуальному наближенні [4]. Слід звернути увагу на те, що r_i не використовується в розрахунках $\bar{d}$. Однак на відміну від гідрофільно гідратованих іонів структурні радіуси амфіфільних іонів ТАА не є однозначними [8,9]. Для цих іонів існує декілька шкал іонних радіусів [8,9]. В таблиці 1 наведено 4 найбільш широко використовувані шкали радіусів. Як видно з табл. 1, різниця між розмірами окремого іона за різними шкалами складає до 30 %.

Таблиця 1– Радіуси іонів тетраалкіламонію за різними шкалами

Іон	Радіуси іонів ($r_{ij} \cdot 10^{10}$, м)			
	Робінсон- Стокс [10] (r_{1i})	Маркус [11] (r_{12})	Бартель [12] (r_{13})	Крумгалз [9] (r_{14})
Me ₄ N ⁺	3,42	2,80	2,51	2,16
Et ₄ N ⁺	4,00	3,37	3,08	2,80
Pr ₄ N ⁺	4,52	3,79	3,49	3,35
Bu ₄ N ⁺	4,94	4,13	3,81	3,83
Pe ₄ N ⁺	5,29	4,43	5,14*	4,30

Гідратація іонів не є наслідком сильної їх взаємодії з молекулами води. Відповідно з уявленнями Кесслера [4] гідрофобна гідратація (ГГ) не є принципово новим явищем, вона представляє собою лише деяку специфічну особливість загального явища сольватації. Специфічна особливість ГГ згідно до поглядів

Самойлова [2] пов'язана з гальмівною дією розчиненої складової гідрофобної частинки у складі іона ТАА на трансляційний рух молекул розчинника. Відповідно до [2], іон ТАА в силу власного об'єму оказує на трансляційний рух молекул води гальмівну дію. Стабілізація структури води поблизу аполярних груп катіона ТАА пов'язується [2] з ефектом перешкоди. В утворенні гідратної оболонки іонів ТАА має місце деяка специфіка взаємодії між молекулами структурованого розчинника, зумовлена промотуючою [4] (індукуючою [13]) дією аполярних груп у складі цих іонів. В результаті такого впливу поблизу аполярних груп амфифільних іонів ТАА утворюється структура із молекул води. При цьому скорочується відстань між молекулами води [4] від 0, 285 нм до 0,280 нм, що свідчить про посилення Н-зв'язків у порівнянні з Н-зв'язками у об'ємній воді. Таким чином, ГГ полягає в промотуванні та стабілізації структури води [4] складовими частинками амфифільних іонів ТАА. Іншими словами, при сольватації амфифільних іонів ТАА відбувається хімічне зв'язування ними молекул води Н-зв'язками. Оскільки ці структури є більш міцними, чим в чистому розчиннику, їх можна розглядати як сольватні оболонки, а сольватацію – позитивною сольвофобною.

Зі збільшенням розміру неполярних груп у складі іонів ТАА стабілізується утворена біля них структура із молекул розчинника, що зумовлює посилення сольватації цих іонів, яка перешкоджає тепловому руху молекул в сольватних оболонках.

Від'ємний температурний коефіцієнт ($TK < 0$) параметра $\bar{d}$ або $(\bar{d} - r_i)$ для гідрофобно сольватованих іонів ТАА у воді є надійним критерієм гідрофобної

гідратації. Цей коефіцієнт є підтвердженням того, що сольвофобна сольватація іонів є ендотермічним процесом реструктуризації оточуючих молекул розчинника шляхом утворення клатратних структур, який перебігає зі зменшенням ентропії. На відміну від гідрофобної гідратації (критерій $TK = \frac{\partial \bar{d}}{\partial T} < 0$ або

$TK = \frac{\partial(\bar{d} - r_i)}{\partial T} < 0$ відповідає зростанню $\bar{d}_1 > \bar{d}_2$ при збільшенні температури ($T_2 > T_1$)), сольвофільна сольватація ($TK = \frac{\partial \bar{d}}{\partial T} > 0$ або $TK = \frac{\partial(\bar{d} - r_i)}{\partial T} > 0$ відповідає падінню $\bar{d}_2 > \bar{d}_1$ зі зростанням температури ($T_2 > T_1$)).

Із аналізу результатів розрахунку величини $\bar{d}$ для катіонів ТАА у воді, формаміді (Ф), етиленгліколі (ЕГ) та моноетаноламіні (МЕА) видно (табл. 2), що ця характеристика для перших п'яти симетричних іонів ТАА має найбільше значення у воді, а найменше в МЕА. В ряду $H_2O - Ф - EG - MEA$ величина $\bar{d}$ зменшується, що узгоджується зі зростанням в цьому ряду розчинників їх в'язкості. Дещо порушується цей ряд при зміні коефіцієнта дифузії іонів ТАА (табл. 2): $H_2O - Ф - MEA - EG$.

Цікаво, що адекватні величини міри ГГ іонів ТАА у воді $(\bar{d} - r_i) > 0$ можна отримати для гідродинамічної граничної умови «ковзання» ($f = 4\pi$) незалежно від шкали структурних радіусів іонів ТАА [9-12] (табл. 3), а для гідродинамічної умови «прилипання» – крім шкали Робінсона-Стокса [10].

Таблиця 2– Коефіцієнт дифузії (D_i^0) та довжина трансляційного зміщення ($\bar{d}$) іонів тетраалкіламонію у воді, етиленгліколі, моноетаноламіні та формаміді при 298,15 К

Іон	$D_i^0 \cdot 10^9, \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$				$\bar{d} \cdot 10^{10}, \text{ м}$			
	H_2O	ЕГ	МЕА	Ф	H_2O	ЕГ	МЕА	Ф
Me_4N^+	1,20	0,074	0,099	0,341	3,06	2,62	1,93	2,91
Et_4N^+	0,87	0,057	0,058	0,277	4,22	3,40	3,30	3,58
Pr_4N^+	0,62	0,046	–	0,207	5,88	4,21	–	4,79
Bu_4N^+	0,52	0,039	0,043	0,177	7,13	4,92	4,44	5,60
Pe_4N^+	0,46	0,030	–	0,153	7,92	6,48	–	6,48

Таблиця 3– Значення параметра $(\bar{d} - r_i)$ для іонів тетраалкіламонію у воді, етиленгліколі, моноетаноламіні та формаміді при 298,15 К з використанням різних шкал радіусів цих іонів (табл. 1)

Іон	$(\bar{d}-r_{in})\cdot 10^{10}, \text{ м}$							
	$(\bar{d}-r_{i1})$	$(\bar{d}-r_{i2})$	$(\bar{d}-r_{i3})$	$(\bar{d}-r_{i4})$	$(\bar{d}-r_{i1})$	$(\bar{d}-r_{i2})$	$(\bar{d}-r_{i3})$	$(\bar{d}-r_{i4})$
	Вода				Етиленгліколь			
Me ₄ N ⁺	-0,36	0,26	0,55	0,90	-0,80	-0,18	0,11	0,46
Et ₄ N ⁺	0,22	0,85	1,14	1,42	-0,60	0,03	0,32	0,60
Pr ₄ N ⁺	1,36	2,09	2,39	2,53	-0,31	0,42	0,72	0,86
Bu ₄ N ⁺	2,19	3,00	3,32	3,30	-0,02	0,79	1,11	1,09
Pe ₄ N ⁺	2,63	3,49	2,78	3,62	1,19	2,05	1,34	2,18
	Моноетаноламін				Формамід			
Me ₄ N ⁺	-1,49	-0,87	-0,58	-0,23	-0,51	0,11	0,40	0,75
Et ₄ N ⁺	-0,70	-0,07	0,22	0,50	-0,42	0,21	0,50	0,78
Pr ₄ N ⁺	—	—	—	—	0,27	1,00	1,30	1,44
Bu ₄ N ⁺	-0,50	0,31	0,63	0,61	0,66	1,47	1,79	1,77
Pe ₄ N ⁺	—	—	—	—	1,19	2,05	1,34	2,18

Враховуючи зауваження Маркуса [7] і Кузнецової [15] ми відмовилися від використання шкали радіусів катіонів ТАА Крумгальза [9]. Спираючись на експериментальні результати дослідження ближньої сольватації іонів ТАА у воді [1,3,16], формаміді [16], етиленгліколі [16,17] та моноетаноламіні [14] про їх сольвофобну сольватацію, умовно віддано перевагу шкалі радіусів Ван-дер-Ваальса Маркуса [11] як найбільш фізично обґрунтованій (табл. 1). В зведеній таблиці 4 наведено критерій сольватованості іонів ТАА в воді, Ф, ЕГ, МЕА при стандартній температурі 298,15 К. Як видно із табл. 4, іони ТАА характеризуються при цій температурі адекватними позитивними величинами критерію сольватованості $(\bar{d} - r_i) > 0$. Виключенням із цієї закономірності є іон Me_4N^+ в ЕГ та іони Me_4N^+ і Et_4N^+ в МЕА. Однак останнє узгоджується з даними [14], згідно з якими іон Me_4N^+ в МЕА сольватований негативно. Від'ємна величина $(\bar{d} - r_i) = -0,07 \cdot 10^{-10}$ м для іона Et_4N^+ невелика і логічно вписується в ряд $\text{Me}_4\text{N}^+ - \text{Et}_4\text{N}^+ - \text{Bu}_4\text{N}^+$ (табл. 4).

Таблиця 4— Значення параметра $(\bar{d} - r_i)$ для іонів тетраалкіламонію у воді, етиленгліколі, моноетаноламіні та формаміді при 298,15 К з використанням шкали радіусів Маркуса

Іон	$(\bar{d}_i - R_2) \cdot 10^{10}$, м			
	H ₂ O	Ф	ЕГ	МЕА
Me_4N^+	0,26	0,11	-0,18	-0,87
Et_4N^+	0,85	0,21	0,03	-0,07
Pr_4N^+	2,09	1,00	0,42	—
Bu_4N^+	3,00	1,47	0,79	0,31
Pe_4N^+	3,49	2,05	2,05	—

За знаком $\text{TK} > 0$ іон Me_4N^+ сольватований у воді [1] і ЕГ [3] сольвофільно, що узгоджується з висновками [14]. Факт сольвофобної сольватації іонів Et_4N^+ , Bu_4N^+ в етиленгліколі узгоджується з результатами [16,17], в формаміді – з висновками [16].

На підставі порівняльного аналізу результатів розрахунку критерію сольватованості іонів ТАА в розчинниках з просторовою сіткою Н-зв'язків: H₂O, Ф, ЕГ, МЕА – зроблено наступні висновки:

1. Установлено, що розраховані кількісні характеристики ближньої сольватації іонів ТАА в розчинниках з просторовою сіткою Н-зв'язків не є однозначними.

2. З метою усунення неоднозначностей розроблено загальний підхід до розрахунку характеристики ближньої сольватації іонів ТАА, заснований на використанні конкретної шкали радіусів та гідродинамічної умови «ковзання» іона при задаванні закону Стокса-Ейнштейна.

Список літератури

1. Bulavin V.I. Diffusion and microscopic characteristics of singly charged ion transfer in extremely diluted aqueous solutions/ V.I. Bulavin, I.V. V'yunyuk, Y.I. Lazareva //Ukrainian Journal of Physics, 2017. – V. 62. – № 9. – P. 769-778.
2. Самойлов О.Я. К основам кинетической теории гидрофобной

гидратации в разбавленных водных растворах/ О.Я. Самойлов // Журнал физической химии. – 1978. – Т. 52. – № 8. – С.1857-1862.

3. Булавин В.І. Ближня сольватация ионів тетраалкіламонію в етиленгліколі і у воді/ В.І. Булавин, І.М. В'юнук, А.В. Крамаренко, О.І. Русінов, В.О. Мінаков // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – 2019. – №2. – С. 63-68.
4. Кесслер Ю.М. Сольвофобные эффекты. Теория, эксперимент, практика/ Ю.М. Кесслер, А.Л. Зайцев. – Л.: Химия. – 1989. – 308 с.
5. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов/ О.Я. Самойлов – М.: Изд-во АН СССР. – 1957. – 183 с.
6. Родникова М.Н. Пространственная сетка водородных связей в жидкости и растворах/ М.Н. Родникова // Сборник избранных трудов IV Международного конгресса «Слабые и сверхслабые поля и излучения в биологии и медицине». – СПб. – 2006. – С. 100-108. www.biophys.ru/archive/congress2006/pro-p100.pdf
7. Marcus Y. Are ionic Stokes radii of any use? / Marcus Y. // Journal of Solution Chemistry. –2012. – V. 41. – № 11. – P.2082–2090.
8. Карапетян Ю.А. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов / Ю.А. Карапетян, В.П. Эйчис – М.: Химия. – 1989. – 256 с.
9. Krumgalz B.S. Dimensions of tetraalkyl(aryl)onium ions / Krumgalz B.S.// Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1. – 1982. – P. 437-449.
10. Робинсон Р. Растворы электролитов / Р. Робинсон, Р. Стокс – М.: Изд-во ИЛ. – 1963. – 646 с.
11. Marcus Y. Ions in solution and their solvation. – John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2015. – 298 p.
12. Barthel J. Tetraalkylammonium bromides in methanol: small angle neutron scattering and vapor pressure measurements / J. Barthel, L. Klein, W. Kunz, P. Calmettes, P. Turq // Journal of Solution Chemistry. –1994. – V. 23. – № 9. – P. 955-971.
13. Gordon J.E. Organic chemistry of electrolyte solutions / J.E. Gordon. – N.Y. : John Wiley & Sons. – 1975. – 554 p.
14. Rodnikova M.N. Отрицательная и сольвофобная сольватация ионов в моноэтаноламинe / M.N. Rodnikova, T.A. Nosova, V.G. Markova, K.T. Dudnikova //Doklady Akademii nauk.–1992. – V. 327. – № 1. – P. 96-99.
15. Кузнецова Е.М. Интерпретация ионных радиусов Стокса в растворах электролитов// Ж. физ. химии, 2005.– Т. 79. – № 7. – С.1321-1324.
16. Kustov A.V. Temperature and length scale dependence of tetraalkylammonium ion solvation in water, formamide, and ethylene glycol / A.V. Kustov, N.L. Smirnova // The Journal of Physical Chemistry B. – 2011. – V. 115. – № 49. – P.14551-14555.
17. Kalugin O.N., Lebed A.V., Vyunnik I.N. Properties of 1-1 electrolytes solutions in ethylene glycol at temperatures from 5 to 175 °C Part 2 / O.N. Kalugin //J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1998. – V. 94. – № 15. – P. 2103-2107.

References (transliterated)

1. Bulavin V.I., V'yunyuk I.M., Lazareva Y.I. Diffusion and microscopic characteristics of singly charged ion transfer in extremely diluted aqueous solutions//Ukrainian Journal of Physics, 2017. – V. 62. – № 9. – P.769-778.
2. Samoilov O. Y. K osnovam kineticheskoy teorii gidrofobnoy gidratatsii v razbavlennech vodnyh rastvorach/ O.Y. Samoilov //Zhurnal fizicheskoy khimii. – 1978. – T. 52. – № 8. – S.1857-1862.
3. Bulavin V.I. Bliznja sol'vatatsiya ioniv tetraalkilamjnuju v etilenglikolje I v vode/ V.I. Bulavin, I.M. V'yunyuk, A.V. Kramarenko, O.I. Rusinov, V.O. Minakov // Visnyk Nazional'nogo technichnogo universitetu «KhPI». Serija: Khimija, khimichna tehnologija ta ekologija. – 2019. – №2. – S. 63-68.
4. Kessler Yu.M. Sol'vofobnyje jeffekty. Teorija, jeksperiment, praktika/ Yu.M. Kessler, A.L. Zajcev. – L.: Khimija. – 1989. – 308 s.
5. Samoilov O. Y. Struktura vodnyh rastvorov jelektrolitov i gidratatsija ionov, USSR Acad. of Sciences Publ., Moscow, 1957. – 183 p.
6. Rodnikova M.N. Prostranstvennaja setka vodorodnyh svjazej v zhidkosti i rastvorach / M.N. Rodnikova // Sbornik izbrannykh trudov IV Mezhdunarodnogo kongressa «Slabuje i sverchslabyje polja i izluchenija v biologii s medicine». – Spb. – 2006. – S. 100-

108. www.biophys.ru/archive/congress2006/pro-p100.pdf
7. Marcus Y. Are ionic Stokes radii of any use? // *J Solution. Chem.* – 2012. – V. 41. – № 11. – P.2082–2090.
8. Karapetjan Yu.A. Fiziko-khimicheskiye svoystva jelektrolitnykh nevodnykh rastvorov / Karapetjan Yu.A., V.P.Jejchis – M.: Khimiya. – 1989. – 256 s.
9. Krumgalz B.S. Dimensions of tetraalkyl(aryl)onium ions / Krumgalz B.S. // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1.* – 1982. – P. 437-449.
10. Robinson R. Rastvory jelektrolitov /R. Robinson, R. Stoks – M.: Izd-vo IL. – 1963. – 646 s.
11. Marcus Y. Ions in solution and their solvation. – John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2015. – 298 p.
12. Barthel J. Tetraalkylammonium bromides in methanol: small angle neutron scattering and vapor pressure measurements / J. Barthel, L. Klein, W. Kunz, P. Calmettes, P. Turq // *Journal of Solution Chemistry.* –1994. – V. 23. – № 9. – P. 955-971.
13. Gordon J.E. Organic chemistry of electrolyte solutions / J.E. Gordon. – N.Y. : John Wiley & Sons. – 1975. – 554 p.
14. Rodnikova M.N. Otricatel'naja i sol'vofobnaja sol'vatsija ionov v monoetanolamine / M.N. Rodnikova, T.A. Nosova, V.G. Markova, K.T. Dudnikova // *Doklady Akademii nauk.* –1992. – V. 327. – № 1. – P. 96-99.
15. Kuznecova E.M. Interpretacija ionnyh radiusov Stoksa v rastvorah jelektrolitov // *Zh. fiz. himii*, 2005. – T. 79. – № 7. – S.1321-1324.
16. Kustov A.V. Temperature and length scale dependence of tetraalkylammonium ion solvation in water, formamide, and ethylene glycol / A.V. Kustov, N.L. Smirnova // *The Journal of Physical Chemistry B.* – 2011. – V. 115. – № 49. – P.14551-14555.
17. Kalugin O.N., Lebed A.V., Vyunnik I.N. Properties of 1-1 electrolytes solutions in ethylene glycol at temperatures from 5 to 175 °C Part 2. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1998. – V. 94. – № 15. – P. 2103-2107.

Надійшла (received) 16.04.2020

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Булавін Віктор Іванович (Булавин Виктор Иванович, Bulavin Viktor Ivanovich) – кандидат хімічних наук, професор НТУ "ХПІ", завідувач кафедри загальної та неорганічної хімії НТУ "ХПІ", м. Харків, Україна; Тел. +38(57)707-64-92 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3451-1613>; e-mail: bulavin@kpi.kharkov.ua.

В'юнник Іван Миколайович (Вьюнник Иван Николаевич, V'yunik Ivan Nikolajevych) – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної хімії ХНУ ім. В.Н. Каразіна, м. Харків, Україна; Тел. +38(57)707-54-83 e-mail: vladdal@gmail.com.

Крамаренко Андрій Вікторович (Крамаренко Андрей Викторович, Kramarenko Andrii Viktorovich) – старший викладач кафедри загальної та неорганічної хімії НТУ "ХПІ", м. Харків, Україна; Тел. +38(57)707-68-32; e-mail: avkramar@gmail.com.

Русінов Олександр Іванович (Русинов Александр Иванович, Rusinov Alexandr Ivanovich) – кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії НТУ "ХПІ", м. Харків, Україна; Тел. +38(57)707-61-20 e-mail: supre-santa@mail.ru.

О.В. САВВОВА, С.О. РЯБІНІН, Г.К. ВОРОНОВ, О.І. ФЕСЕНКО, Ю.О. СМІРНОВА

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НА БРОНЕСТІЙКІСТЬ СПОДУМЕНОВИХ СКЛОКРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

Визначено перспективні методи отримання високоміцних склокерамічних матеріалів на основі літійалюмосилікатних стекол за керамічною технологією. Проведено аналіз розробок зі зміцнення склокристалічних матеріалів з вмістом сподумену. Розроблено композиційні матеріали на основі сподуменових склокристалічних матеріалів, які модифіковано діоксидом цирконію стабілізованого оксидом ітрію. Встановлено, що для алюмосилікатних стекол характерним є протікання процесу об'ємної тонкодисперсної кристалізації скла з формуванням кристалів β -сподумену у кількості 80 об. % відповідно в умовах низькотемпературної короткотривалої двостадійної термічної обробки. Встановлено, що забезпечення щільно упакованої структури матеріалу забезпечується за рахунок наявності фракцій не більше 125 мкм $\approx$ 70 об. %, не більше 63 мкм – 15 об. %, не більше 25 мкм – 15 об. %. Досліджено вплив структури склокристалічних матеріалів на їх механічні властивості та встановлено основні критерії забезпечення високих показників тріщиностійкості, ударостійкості та бронестійкості. Наявність для розробленого ситалу фаз з різними пружними властивостями дозволяє забезпечити більш ефективне руйнування ударника та мінімізацію позаперешкодної дії. Порівняльна оцінка розробленого ударостійкого склокристалічного матеріалу та відомого елемента бронезахисту дозволила встановити перспективність використання ситалу як бронееlementу з експлуатаційними властивостями на рівні світових аналогів. Важливими аспектами ефективного впровадження розробленого матеріалу є його зменшена вартість та вага в порівнянні з керамічними бронееlementами. Також вагоме зниження щільності та підвищення тріщиностійкості розробленого матеріалу при частковій заміні надтвердого керамічного бронееlementу на склокерамічні матеріали в якості енергоруйнуючого та дроблячого шару, дозволить зменшити вагу та підвищити в системі кераміка – ситал – кевлар живучість броні при обстрілі. Це дозволить підвищити конкурентоспроможність вітчизняних захисних бронееlementів на світовому ринку.

Ключові слова: склокристалічні матеріали, сподумен, механічні властивості, структура, ударостійкість, бронестійкість.

О.В. САВВОВА, С.А. РЯБИНІН, К. ВОРОНОВ, А.И. ФЕСЕНКО, Ю. СМІРНОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НА БРОНЕСТИЙКОСТЬ СПОДУМЕНОВИХ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Определены перспективные методы получения высокопрочных стеклокерамических материалов на основе литийалюмосиликатных стекол по керамической технологии. Проведен анализ разработок по укреплению стеклокристаллических материалов с содержанием сподумена. Разработаны композиционные материалы на основе сподуменовых стеклокристаллических материалов, модифицированные диоксидом циркония стабилизированного оксидом иттрия. Установлено, что для алюмосиликатных стекол характерно протекание процесса объемной тонкодисперсной кристаллизации стекла с формированием кристаллов β -сподумена в количестве 80 об. % соответственно в условиях низкотемпературной кратковременной двухстадийной термической обработки. Установлено, что обеспечение плотно упакованной структуры материала обеспечивается за счет наличия фракций не более 125 мкм $\approx$ 70 об. %, не более 63 мкм - 15 об. %, не более 25 мкм - 15 об. %. Исследовано влияние структуры стеклокристаллических материалов на их механические свойства и установлены основные критерии обеспечения высоких показателей трещиностойкости, ударпрочности и бронестойкости. Наличие для разработанного ситалла фаз с различными упругими свойствами позволяет обеспечить более эффективное разрушение ударника и минимизацию запреградного действия. Сравнительная оценка разработанного ударопрочного стеклокристаллического материала и известного элемента бронезащиты позволила установить перспективность использования ситалла как бронееlementа с эксплуатационными свойствами на уровне мировых аналогов. Важными аспектами эффективного внедрения разработанного материала является его уменьшенная стоимость и вес по сравнению с керамическими бронееlementами. Также существенное снижение плотности и повышение трещиностойкости разработанного материала при частичной замене сверхтвердого керамического бронееlementа на стеклокерамические материалы в качестве энергоразрушающего и дробящего слоя, позволит уменьшить вес и повысить в системе керамика - ситалл - кевлар живучесть брони при обстреле. Это позволит повысить конкурентоспособность отечественных защитных бронееlementов на мировом рынке.

Ключевые слова: стеклокристаллические материалы, сподумен, механические свойства, структура, ударопрочность, бронестойкость.

O.V SAVVOVA, S.O. RYABININ, G.K. VORONOV, OI FESSENKO, YU.O. SMIRNOVA

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF MECHANICAL PROPERTIES ON THE ARMOR RESISTANCE OF SUBDOMAIN GLASS CRYSTALLINE MATERIALS

Promising methods for producing high-strength glass-ceramic materials based on lithium aluminum silicate glasses using ceramic technology are determined. The analysis of developments to strengthen glass-crystal materials with spodumene content is carried out. Composite materials based on spodumene glass-crystalline materials modified with zirconia stabilized with yttrium oxide have been developed. It was established that aluminosilicate glasses are characterized by a process of volumetric fine crystallization of glass with the formation of β -spodumene crystals in an amount of 80 vol. %, respectively, in the conditions of low-temperature short-term two-stage heat treatment. It has been established that the provision of a tightly packed material structure is ensured by the presence of fractions of no more than 125 $\mu\text{m} \approx$ 70 vol. %, not more than 63 μm - 15 vol. %, not more than 25 μm - 15 vol. %. The influence of the structure of glass-crystalline materials on their mechanical properties is investigated and the main criteria for ensuring high crack resistance, impact resistance and armor resistance are established. A comparative assessment of the developed impact-resistant glass-crystalline material and the well-known armor protection element made it possible to establish the prospects of using glass as an armor element with operational properties at the level of world analogues. Important aspects of the effective implementation of the developed material is its reduced cost and weight compared to ceramic armored elements. Also, a significant decrease in density and an increase in crack resistance of the developed material with a partial replacement of the superhard ceramic armored element with glass-ceramic materials as an energy-destroying and crushing layer will make it possible to reduce weight and increase the armor survivability of the ceramics-ceramic-Kevlar system during shelling. This will increase the competitiveness of domestic protective armor elements on the world market.

Keywords: glass-crystalline materials, spodumene, mechanical properties, structure, impact resistance, armor resistance.

© О.В. Саввова, С.О. Рябинін, Г.К. Воронів, О.І. Фесенко, Ю.О. Смирнова, 2020

Вступ.

Розробка ефективних ударостійких засобів бронезахисту для наземної й авіаційної техніки є складним завданням зважаючи на велику кількість протиріч у тактико-технічних вимогах і факторів, що впливають на бойову ефективність, а також неможливості точного передбачення характеру майбутніх бойових дій. При цьому на захисні можливості виробів безпосередньо впливає науково-технічний прогрес в матеріалознавстві та галузях кінцевої балістики, присвячених синтезу та оптимізації захисних структур. Останнім часом відзначається досить динамічний розвиток науки і техніки в цих галузях [1].

Все більш широке застосування знаходять склокристалічні матеріали (СКМ), які характеризуються високими фізико-хімічними властивостями (щільністю $\rho = 2350 \div 2800 \text{ кг/м}^3$ температурний коефіцієнт лінійного розширення $\alpha = (20,5 \div 90,0) \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$; твердістю за Віккерсом $HV = 8,0 \div 11,0 \text{ ГПа}$; коефіцієнтом тріщиностійкості $K_{IC} = 3,0 \div 12,0 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, межею міцності на стиснення $\sigma_{ст} = 650 \text{ МПа}$; межею міцності на вигин $\sigma_{виг} = 400 \text{ МПа}$; модуль пружності $E = 250 \div 350 \text{ ГПа}$; поздовжня швидкість звуку $v = 10 \div 12 \text{ км/с}$; ударною в'язкістю $KCU = 4,5 \div 6,0 \text{ кДж/м}^2$) та балістичною стійкістю (рівень 2 STANAG 4569) [2, 3]. При цьому вартість бронематеріалів на основі СКМ є порівняно нижчою перед керамічними матеріалами (корунд, карбід кремнію та інші), які характеризуються високими властивостями, однак, їх технологія відрізняється складністю, а щільність здебільшого є значно вищою за даний показник для СКМ [4-8]. Більшість бронееlementів на основі кераміки (за виключенням вартісного B_4C) характеризуються значною вагою, що є причиною зниження маневреності спеціальної техніки.

Таблиця 1. – Фізико-хімічні властивості керамічних матеріалів для елементів бронезахисту

Матеріал	$\rho, \text{ г/см}^3$	$E, \text{ ГПа}$	$HV, \text{ МПа}$	$v, \text{ км/с}$	$K_{IC}, \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$	$\sigma_{згин}, \text{ МПа}$
Al_2O_3	3,90	407	18	10,4	$3,5 \pm 0,3$	220 ± 20
B_4C	$2,40 \div 2,52$	475	28	12,4	$4,0 \pm 0,3$	350 ± 20
SiC	3,0	350 ± 20	20	10,5	$3,2 \pm 0,3$	440 ± 20
TiB_2	$4,48 \div 4,51$	$550 \div 565$	25	$11,0 \div 11,3$	6,2	$270 \div 400$
AlN	3,25	$380 \div 400$	13	11,0	3,6	$310 \div 428$

Необхідність забезпечення ефективності експлуатації та конкурентоспроможності вітчизняних бронееlementів обумовлює актуальність створення захисних склокристалічних матеріалів з високими міцносними показниками і низькою щільністю.

Серед високоміцних склокристалічних матеріалів на основі алюмосилікатних стекел особливе місце займають сподуменові склокристалічні матеріали, які

характеризуються виключними термо-механічними показниками та низькою щільністю, що забезпечується властивостями β -сподумену ($\alpha \cdot 10^{-7} = 9 \text{ град}^{-1}$, $\rho = 3100 \div 3200 \text{ кг/м}^3$, твердість за Моосом $6,6 \div 7,0$; температура плавлення 1432°C , діелектрична проникність $8,5 \div 9,0$; тангенс кута діелектричних втрат $0,015 \div 0,02$). Важливою характеристикою сподумену є достатнього високі значення швидкості поздовжніх ($11,96 \text{ км/с}$), та поперечних $6,98 \text{ км/с}$ хвиль [9, 10].

Таблиця 2. – Властивості ударостійких склокристалічних матеріалів

Вид СКМ	$\rho, \text{ г/см}^3$	$\alpha \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$	$E, \text{ ГПа}$	$HV, \text{ МПа}$	$K_{IC}, \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$	$\sigma_{згин}, \text{ МПа}$
сподуменові	$2,42 \div 2,55$	$6 \div 20$	90	$5,7 \div 9,3$	3,0	$115 \div 180$
кордієритові	2,6	$11 \div 57$	$100 \div 120$	$6 \div 11$	3,5	$240 \div 350$
анортитові	3,0					$420 \div 460$
піроксенові	$2,9 \div 3,0$	$76 \div 85$		$28,5 \div 9,2$		$130 \div 150$

Однак, значення модуля пружності склокристалічних матеріалів, яке визначає швидкість поширення хвиль напружень в перешкоді та є визначальним показником ударостійкості поряд з твердістю захисних матеріалів є недостатнім для забезпечення їх балістичних властивостей. Також важливою умовою забезпечення живучість броні при обстрілі та експлуатаційної живучості є забезпечення високих показників в'язкості руйнування та ударної в'язкості. Саме тому актуальною є розробка ударостійких склокристалічних матеріалів, які характеризуються зниженою вагою та вартістю, є дозволять підвищити конкурентоспроможність вітчизняних бронееlementів на світовому ринку.

Мета роботи.

Метою даної роботи є дослідження впливу пружних властивостей на бронестійкість сподуменових склокристалічних матеріалів.

Для досягнення означеної мети були поставлені наступні завдання: розробити композиційні матеріали на основі літійалюмосилікатних стекел; дослідити вплив структури склокристалічних матеріалів на їх механічні властивості; проведення порівняльної оцінки розроблених склокристалічних матеріалів та відомих елементів бронезахисту.

Методика проведення експерименту.

Структуру матеріалів досліджували за допомогою взаємодоповнюючих методів фізико-хімічного аналізу: рентгенофазового (ДРОН-3), рентгеноспектрального (скануючий електронний мікроскоп РЕМ Tesla 3 LMU з роздільною здатністю 1 нм). Твердість за Віккерсом ($HV, \text{ ГПа}$) та показник тріщиностійкості (в'язкість руйнування) ($K_{IC}, \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) визначали за допомогою твердоміру ТМВ-1000 та розраховано за формулами наведеними в роботі [6]. Міцність на стиск ($\sigma_{стиск}, \text{ МПа}$) і на вигин ($\sigma_{вигин}, \text{ МПа}$) визначали

згідно ГОСТу 8462-85. Ударну в'язкість (КСУ, кДж/м²) визначали згідно ГОСТ (GOST)11067-2013 (EN1288-1:2000). Щільність матеріалів (ρ , кг/м³) вимірювали за методом гідростатичного зважування в толуолі. Модуль пружності (E , ГПа) матеріалів було досліджено з використанням приладу «Звук – 107» за методом визначення резонансної частоти коливань з відносною похибкою $\pm 0,2$ %. Балістичні випробування були проведені за вимогами STANAG 4569.

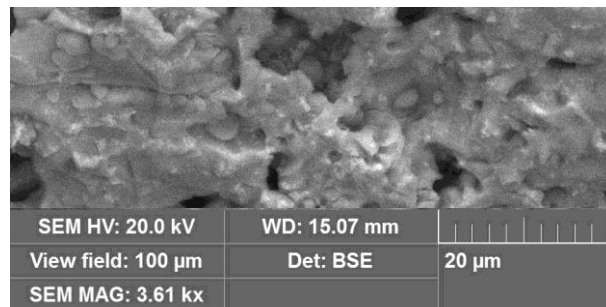
Результати експерименту та їх обговорення.

Як основа при розробці композиційних матеріалів СП були обрані дослідні стекла, які було синтезовано в системах $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (L-A-S) в області високоміцної кристалічної фази – сподумену.

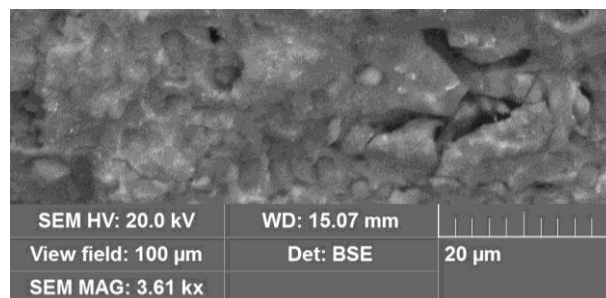
Дослідження структури стекел після термічної обробки дозволило встановити, що для алюмосилікатних стекел СП-10 характерним є протікання процесу об'ємної тонкодисперсної кристалізації скла з формуванням кристалів β -сподумену у кількості 80 об. % відповідно в умовах низькотемпературної короткотривалої двостадійної термічної обробки при температурах на першій стадії (I ст.) 530 °C відповідно впродовж 2 годин та на другій стадії (II ст.) – 850 °C відповідно впродовж 2,0 год. Композиційні матеріали були отримані за керамічною технологією на основі СКМ СП-10 та ZrO_2 стабілізованого Y_2O_3 . Забезпеченням щільно упакованої структури матеріалу за рахунок наявності фракцій не більше 125 мкм ≈ 70 об. %, не більше 63 мкм – 15 об. %, не більше 25 мкм – 15 об. %.

Дослідження структури склокристалічного матеріалу СП-10 (рис. 1, а) та композиційного матеріалу СП-10 ДЦ-5 (рис. 1, б) дозволило встановити наявність дрібних стовбчастих (I) або призматичних (II) кристалів β -сподумену з вертикальною штриховкою, які довільно орієнтовані та зміцнюють структуру. Для композиційного матеріалу СП-10 ДЦ-5 (рис. 1, б) спостерігається ущільнення структури за рахунок введення діоксиду цирконію стабілізованого ітрієм, є який посилює кристалізацію β -сподумену до 85 об. % у структурі скла при термічній обробці.

Так, значне підвищення тріщиностійкості при введенні ZrO_2 до складу склокристалічного матеріалу СП-10 пояснюється трансформаційним зміцненням скломатриці за рахунок контрольованого переходу ZrO_2 із тетрагональної фази в моноклінну, яке супроводжується збільшенням об'єму на 3 об. %. У результаті мікророзтріскування скломатриці відбувається підвищення її міцності завдяки відхиленню та розгалуженню (біфуркації) тріщин, які розвиваються [11]. Контроль цього мікророзтріскування здійснюється завдяки стабілізації частини діоксиду цирконію. При термічній обробці матеріалу $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ (1 мол. % Y_2O_3) в області температур 720÷1740 К спостерігаються тверді розчини на основі діоксиду цирконію тетрагональної фази від 74 до 11 % та моноклінної фази від 26 до 89 %. Саме завдяки здатності перетворення тетрагональної фази ZrO_2 в моноклінну (t-m перехід) оксид цирконію характеризується рекордно високими для оксидних матеріалів міцністю на вигин і ударною в'язкістю.



а



б

Рисунок 1. – Структура СКМ СП-10 (а) та СП-10 ДЦ-5 (б)

Забезпечення високих значень $E = 283$ ГПа, при $f = 7,05$ кГц/2-га гарм., $l = 0.0375$ м та низької щільності $\rho = 1880$ кг/м³ дозволяють забезпечити ударостійкість СП-10 ДЦ 5 (за Ж. Ж. Стиглицем) [5] $M = 1,32$ ГПа²·м³·кг⁻¹ та швидкість розповсюдження звукової хвилі $v = 12,5$ км/с.

Наявність для розробленого СКМ (ситалу) фаз з різними пружними властивостями дозволяє забезпечити більш ефективне руйнування ударника та мінімізацію позаперешкодної дії. Це підвищить ефективність застосування бронекompозиту при використанні розробленого матеріалу з $\sigma_{\text{ст}} = 750$ МПа та ударною в'язкістю 5,6 кДж/м² в якості одночасно демпферного шару та шару, який руйнує ударник.

Порівняльна оцінка розробленого ситалу та відомого представнику керамічних бронематеріалів – реакційно спеченого карбіду кремнію (Saint-Gobain Ceramic Materials), дозволили встановити, що за значеннями міцносних властивостей та розроблений ситал СП-10 ДЦ-5 поступається карбіду кремнію лише твердістю (табл. 3).

Таблиця 3. – Властивості розробленого ситалу та відомих керамічних матеріалів для броньового захисту

Властивість	СП-10 ДЦ-5	SiC [12-14]
ρ , кг/м ³	1880	3,05-3,15
α 10 ⁻⁷ град ⁻¹	23,6	43
E , ГПа	283	375-420
$\sigma_{\text{згин}}$, МПа	250	300-340
K_{IC} , МПа·м ^{1/2}	8,1	3-4
HV , ГПа	8,94	22-23
Температура синтезу, °C	1350	1700-2100
Вартість в ум. од	50	100-150

Важливим аспектом ефективного впровадження розробленого елемента є його зменшена вартість за

рахунок зниження його температури синтезу та спрощення технології.

Однак вагоме зниження щільності та підвищення тріщиностійкості розробленого матеріалу СП-10 ДЦ 5 при порівнянні з аналогічною пластиною на основі SiC дозволить суттєво знизити вагу композиційних бронееlementів при частковій заміні надтвердого керамічного бронееlementу в системі кераміка – ситал – кевлар та підвищити живучість броні при обстрілі.

Проведені балістичні випробування показали, що розроблений СКМ СП-10 ДЦ-5 витримав обстріл за вимогами

STANAG 4569

(2 рівень). Це дозволяє зробити висновок про перспективність його використання у складі композиційного бронееlementу, як енергоруїнуючу та енергопоглинаючу складову.

Висновки.

Розроблено композиційні матеріали на основі літійалюмосилікатних стеклов та діоксиду цирконію стабілізованого оксидом ітрію. Досліджено вплив структури склокристалічних матеріалів на їх механічні властивості та встановлено основні критерії забезпечення показників тріщиностійкості $K_{IC} = 8,1 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, ударостійкості $M = 1,32 \text{ ГПа}^2 \cdot \text{м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$ та швидкості розповсюдження звукової хвилі $v = 12,5 \text{ км/с}$. Порівняльна оцінка розробленого склокристалічного матеріалу та відомого елементу броні захисту дозволила встановити, що впровадження розробленого ударостійкого СКМ дозволить підвищити конкурентоспроможність вітчизняних бронематеріалів та забезпечити показники їх властивостей на рівні світових аналогів.

Список літератури

1. Перспективи науково-технологічного забезпечення оборонно-промислового комплексу України: Інформаційно-комунікативний захід (Київ, 22-23 вересня 2015) / відп. ред. В. С. Шовкалюк. – Київ: ТОВ «Міжнародний виставковий центр». 2015. 247 с.
2. Savvova O., Bragina L., Voronov G. Development of glass-ceramic high-strength material for personal armor protection elements // *Chemistry and Chemical Technology*. 2017. vol. 11, is. 2. pp. 214–219
3. Savvova O.V., Voronov G.K., Babich O.V. Protective impact resistant composite materials based on aluminium-silicate glass-ceramics // *Functional Materials*. 2019. vol. 26, is. 1. pp. 182–188.
4. Вишняков Л.Р., Мазна О.В., Нешпор О.В., Коханій В.О., Олексюк О.Н. Вплив конструктивно-технологічних факторів на ефективність бронееlementів на основі кераміки // *Проблеми прочності*. 2004. № 6. С. 128–135.
5. Кобылкин И. Ф., Селиванов В. В. *Материалы и структуры легкой бронезащиты* : учебник. Москва: Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2014. 191 с.
6. *The Science of Armour Materials* / Edited by Ian G. Crouch. – Duxford: Woodhead Publishing. 2016. 754 p.
7. Thomas, E.L., McGrath, M.F., Buchanan, R.C., Chelluri, B., Haber, R.A., Hutchinson, J.W., Johnson, G.R., Kumar, S., McMeeking, R.M., Orlovskaya, N.A., Ortiz, M., Radovitzky, R., Ramesh, K.T., Shockey, D.A., Skaggs, S.R., Wax, S.G. Opportunities in Protection Materials Science and Technology for Future Army // *Washington: National Academies Press*. 2011. 176 p.
8. P. G. Karandikar, G. Evans, S. Wong, M. K. Aghajanian, and M. Sennett A review of ceramics for armor applications // *Advances in Ceramic Armor IV : Ceramic Engineering and Science Proceed-*

ings. 2008. vol. 29, № 6. pp. 163–175.

9. Сафаров И.Б. Анизотропия скоростей продольных и поперечных волн у кристалла сподумена при высоких термодинамических условиях / *ДАН АР. T.LIV*. 1998. № 5-6. С. 135–141.
10. Сафаров И.Б., Агаев Х.Б. Упругие модули кристалла сподумена при давлениях до 2,0 ГПа / *Геодинамика*. 2012. №1 (12). С. 163–167.
11. Харланов А.Н., Туракулова А.О., Лунина Е.В., Муравьева Г.П., Лулин В.В. Термические превращения в ZrO_2 , легированного оксидами иттрия и лантана // *Вестник Московского Университета: серия 2. химия*. 1998. Т. 39, № 3. С. 162–165.
12. Гаршин А.П., Кулик В.И., Нилов А.С. Ударопрочные материалы на основе технической керамики: достижения и перспективы повышения их баллистической эффективности // *Новые огнеупоры*. 2016. № 4. С. 53–67.
13. Майстренко А.Л., Кулич В.Г., Ткач В.Н. Формирование высокоплотной структуры самосвязанного карбида кремния // *Сверхтвердые материалы*. 2009. № 1. С. 18–35
14. Material properties Norfrax / Saint-Gobain Ceramic Material URL: <https://www.ceramicsrefractories.saint-gobain.com/sites/imdf.hpr.com/files/norfrax-rbsic-en-1062-tds.pdf>.

References (transliterated)

1. Perspektivi naukovo-tehnologichnogo zabezpechennya oboronno-promislovogo kompleksu Ukraini: Informacijno-komunikativnij zahid (Kiyiv, 22-23 veresnya 2015), vidp. red. V. S. Shovkalyuk. – K.: TOV «Mizhnarodnij vystavkovij centr», 2015.–247p.
2. Savvova O., Bragina L., Voronov G. Development of glass-ceramic high-strength material for personal armor protection elements // *Chemistry and Chemical Technology*. 2017. vol. 11, is. 2. pp. 214–219
3. Savvova O.V., Voronov G.K., Babich O.V. Protective impact resistant composite materials based on aluminium-silicate glass-ceramics // *Functional Materials*. 2019. vol. 26, is. 1. pp. 182–188.
4. Vy'shnyakov L.R., Mazna O.V., Neshpor O.V., Koxany`j V.O., Oleksyuk O.N. Vply`v konstrukty`vno-tehnologichny`x faktoriv na efekty`vnist` broneelementiv na osnovi keramiky` [The influence of structural and technological factors on the effectiveness of armored elements based on ceramics] // *Problemy prochnosti*. 2004. No 6. pp. 128–135.
5. Kobylkin, V. V. Selivanov I. F. *Materialy i struktury legkoj bronzashhity* : uchebnik [Materials and structures of light armor protection: a textbook]. Moskva : Izdatel'stvo MGTU im. N. Je. Bauman, 2014. 191 p.
6. *The Science of Armour Materials* / Edited by Ian G. Crouch. – Duxford: Woodhead Publishing. 2016. 754 p.
7. Thomas, E.L., McGrath, M.F., Buchanan, R.C., Chelluri, B., Haber, R.A., Hutchinson, J.W., Johnson, G.R., Kumar, S., McMeeking, R.M., Orlovskaya, N.A., Ortiz, M., Radovitzky, R., Ramesh, K.T., Shockey, D.A., Skaggs, S.R., Wax, S.G. *Opportunities in Protection Materials Science and Technology for Future Army* // Washington: National Academies Press. 2011. 176 p.
8. P. G. Karandikar, G. Evans, S. Wong, M. K. Aghajanian, and M. Sennett A review of ceramics for armor applications // *Advances in Ceramic Armor IV : Ceramic Engineering and Science Proceedings*. 2008. vol. 29, No. 6. pp. 163–175.
9. Safarov I.B. Anizotropiya skorostej prodol'nyh i poperechnykh voln u kristalla spodumena pri vysokih termodinamicheskikh uslovijah [Anisotropy of the velocities of longitudinal and transverse waves in a spodumene crystal under high thermodynamic conditions] / *DAN AR*. 1998. T.LIV. No. 5 pp. 135–141.
10. Safarov I.B., Agaev H.B. Uprugie moduli kristalla spodumena pri davlenijah do 2,0 GPa [Elastic moduli of the spodumene crystal at pressures up to 2.0 GPa] / *Geodinamika*. 2012. No. 1 (12). pp. 163–167.
11. Harlanov A.N., Turakulova A.O., Lunina E.V., Murav`eva G.P., Lunin V.V. Termicheskie prevrashheniya v ZrO_2 legirovannogo oksidami ittriya i lantana [Thermal transformations in ZrO_2 doped with yttrium and lanthanum oxides] // *Vestnik Moskovskogo Universiteta: seriya 2. himiya*. 1998. Vol. 39, No. 3. pp. 162–165.
12. Garshin A.P., Kulik V.I., Nilov A.S. Udaroprochnye materialy na osnove tehnikeskoj keramiki: dostizheniya i perspektivy povysheniya ih ballisticheskoy jeffektivnosti [Impact-resistant materials based on technical ceramics: achievements and prospects

for increasing their ballistic efficiency] // *Novye ognepory*. 2016. No 4. pp. 53–67.

13. Majstrenko A.L., Kulich V.G., Tkach V.N. Formirovanie vysokoplotnoj struktury samosvjazannogo karbida kremnija [The formation of a high-density structure of self-bonded silicon carbide] // *Sverhtverdye materialy*. 2009. No. 1. pp. 18-35
14. Material properties Norfrax / Saint-Gobain Ceramic Material URL:

<https://www.ceramicsrefractories.saint-gobain.com/sites/imdf.hpr.com/files/norfrax-rbsic-en-1062-tds.pdf>.

Надійшла (received) 10.03.2020

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Саввова Оксана Вікторівна (Саввова Оксана Викторовна, Savvova Oksana) – доктор технічних наук, доцент, Харківський Національний університет міського господарства ім. О.М. Бекетова, професор кафедри хімії та інтегрованих технологій; тел.: (057) 707-31-74; e-mail: savvova_oksana@ukr.net.

Рябінін Святослав Олександрович (Рябинин Святослав Александрович, Riabinin Sviatoslav) – аспірант, Національний Технічний університет «Харківський політехнічний інститут» ; тел.: (057) 707-68-78; e-mail: riabinin_svyatoslav@hotmail.com.

Воронов Геннадій Костянтинович (Воронов Геннадий Константинович, Voronov Gennady) – кандидат технічних наук, доцент, Харківський Національний університет міського господарства ім. О.М. Бекетова, доцент кафедри хімії та інтегрованих технологій; тел.: (057) 707-31-74; e-mail: voronov1976@ukr.net.

Фесенко Олексій Ігорович (Фесенко Алексей Игоревич, Fesenko Alexey) – кандидат технічних наук, доцент, Харківський Національний університет міського господарства ім. О.М. Бекетова, асистент кафедри хімії та інтегрованих технологій; тел.: (057) 707-31-74; e-mail: fesenco_alex@ukr.net.

Смирнова Юлія Олегівна (Смирнова Юлия Олеговна, Smirnova Julia) – кандидат технічних наук, доцент, Харківський Національний університет міського господарства ім. О.М. Бекетова, старший викладач кафедри хімії та інтегрованих технологій; тел.: (057) 707-31-74; e-mail: ulya-sobol@ukr.net.

Д. М. ПИЛИПЕНКО, М. А. РАКІТЯНСЬКА, А. І. КОМАРОВ

ОБГРУНТУВАННЯ ВИКОРИСТАННЯ БІОТЕХНОЛОГІЧНОЇ ТЕСТ-СИСТЕМИ НА ОСНОВІ *PARAMECIUM CAUDATUM* ДЛЯ КОНТРОЛЮ ТОКСИЧНОСТІ ТА АНТИОКСИДАНТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Розробка ефективних експрес-методів біотестування є актуальною задачею сучасної біотехнології. Біотестування полягає у реєстрації різниці між виживанням або здатністю до розмноження тест-об'єктів у досліджуваному і контрольному зразках. Перевагою біотестування є швидкість та простота проведення дослідження. В якості тест-об'єктів використовують ряд організмів природної екосистеми (рослини та тваринні, одноклітинні та багатоклітинні організми). Одноклітинні інфузорії виду *Paramecium caudatum* є поширеним тест-об'єктом завдяки високій чутливості до змін навколишнього середовища; великим розмірам клітини, що забезпечує можливість спостереження за змінами морфології та руху клітини; простоті культивування. Ці характеристики *Paramecium caudatum* сприяють їх застосуванню в фундаментальних дослідженнях, у сфері екологічного контролю, а також для оцінки токсичності продуктів промисловості. Ступінь токсичного впливу досліджуваних речовин на *Paramecium caudatum* можна оцінити задовго до загибелі за різними реакціями клітин (зміна морфології та характеру руху). Перспективним є використання даної моделі у фармації. Застосування *Paramecium caudatum* для первинної оцінки біологічної активності антиоксидантних лікарських речовин дозволяє вирішити біоетичні питання, пов'язані із використанням лабораторних тварин. Дана модель продемонструвала свою ефективність для вивчення антиоксидантної активності ліпосомальних препаратів. Встановлено, що ліпідний склад ліпосомальних препаратів впливає на виживання культури у хронічному досліді. Антиоксидантна активність досліджуваних препаратів в дозі 50 мкг/мл зростала в ряду убіхінон<куркумін<кверцетин.

Ключові слова: біотестування; інфузорії; *Paramecium caudatum*; оцінка токсичності; антиоксидантна активність; ліпосомальні препарати.

Д. М. ПИЛИПЕНКО, М. А. РАКИТЯНСКАЯ, А. И. КОМАРОВ

ОБОСНОВАНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ТЕСТ-СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ *PARAMECIUM CAUDATUM* ДЛЯ КОНТРОЛЯ ТОКСИЧНОСТИ И АНТИОКСИДАНТНЫХ СВОЙСТВ

Разработка эффективных экспрес-методов биотестирования является актуальной задачей современной биотехнологии. Биотестирование заключается в регистрации разницы между выживанием или способностью к размножению тест-объектов в исследуемом и контрольном образцах. Преимуществом биотестирования является скорость и простота проведения исследования. В качестве тест-объектов используют ряд организмов природной экосистемы (растительные и животные, одноклеточные и многоклеточные организмы). Одноклеточные инфузории вида *Paramecium caudatum* являются распространенным тест-объектом благодаря высокой чувствительности к изменениям окружающей среды; большим размерам клетки, что обеспечивает возможность наблюдения за изменениями морфологии и движения клетки; простоте культивирования. Эти характеристики *Paramecium caudatum* способствуют их применению в фундаментальных исследованиях, в сфере экологического контроля, а также для оценки токсичности продуктов промышленности. Степень токсического действия исследуемых веществ на *Paramecium caudatum* можно оценить задолго до гибели по различным реакциям клеток (изменение морфологии и характера движения). Перспективным является использование данной модели в фармации. Применение *Paramecium caudatum* для первичной оценки биологической активности антиоксидантных лекарственных веществ позволяет решить биоэтические вопросы, связанные с использованием лабораторных животных. Данная модель продемонстрировала свою эффективность для изучения антиоксидантной активности липосомальных препаратов. Установлено, что липидный состав липосомальных препаратов влияет на выживаемость культуры. Антиоксидантная активность исследуемых препаратов в дозе 50 мкг/мл возрастала в ряду убихинон<куркумин<кверцетин.

Ключевые слова: биотестирование; инфузории; *Paramecium caudatum*; оценка токсичности; антиоксидантная активность; липосомальные препараты.

D. PYLYPENKO, M. RAKITIANSKA, A. KOMAROV

SUBSTANTIATION OF THE USE OF BIOTECHNOLOGICAL TEST SYSTEM BASED ON *PARAMECIUM CAUDATUM* FOR CONTROL OF TOXICITY AND ANTIOXIDANT PROPERTIES

Development of effective rapid methods of biotesting is a relevant objective of modern biotechnology. Biotesting consists in recording the differences in test-objects survival or capability for reproduction of them in test and control samples. The advantages of biotesting are rapidity and simplicity of the study. A number of organisms of natural ecosystem (plants and animals, unicellular and multicellular organisms) are used as test-objects. *Paramecium caudatum* is a unicellular infusoria widely used as test-object due to high sensitivity to environmental changes; big cell size, which makes it possible to monitor changes in morphology and mobility of the cells; easy cultivation. These characteristics of *Paramecium caudatum* facilitate the application of them in fundamental research, in the field of environmental control, as well as in toxicity assessment of industrial products. The toxicity degree of investigated substances on *Paramecium caudatum* can be easily evaluated well before the cell death by various cell responses (changes in morphology and mobility). Application of this model in pharmacy is promising. The use of *Paramecium caudatum* for initial assessment of biological activity of antioxidant preparations makes it possible to solve bioethical issues related to the use of laboratory animals. The model has been shown to be effective in studying the antioxidant activity of liposomal preparations. It was found that the lipid composition of the liposomal preparations affects the survival of the culture. The antioxidant activity of the investigated preparations at a dose of 50 µg/ml increased as follows ubiquinone<curcumin<quercetin.

Keywords: biotesting; infusoria; *Paramecium caudatum*; toxicity assessment; the antioxidant activity; liposomal preparations.

© Д. М. Пилипенко, М. А. Ракітянська, А. І. Комаров, 2020

На кафедрі біотехнології, біофізики та аналітичної хімії НТУ «ХПІ» проводяться роботи з розробки та вивчення фізико-хімічних та фармакологічних властивостей ліпосомальних препаратів. Для проведення дослідження фармакологічної активності використовують лабораторних тварин (щурів, мишей та ін.). Ці дослідження потребують спеціально облаштованого віварію, крім того вартість тварин та їх утримання висока, що диктує необхідність розробки тест-системи для первинного скринінгу токсичності та антиоксидантної активності досліджуваних препаратів.

Принцип біотестування заснований на адаптації тест-організмів до змін умов навколишнього середовища [1]. Суть методів полягає у реєстрації різниці між виживанням або здатністю до розмноження тест-культур у досліджуваному і контрольному середовищах. Методики біотестування досить прості, не вимагають дорогого спеціального обладнання, інформативні та є перспективними експрес-тестами.

Для біотестування використовують ряд біооб'єктів – представників природної екосистеми: кишковопорожнинні – прісноводна гідра (*Hydra attenuata*), риби – Даніо репіо (*Brachidanio rerio*), рослини – озима пшениця (*Triticum durum*), одноклітинні: інфузорії (*Paramecium caudatum* (*P.c.*), *Tetrahymena pyriformis*), зелені водорості (*Chlorella vulgaris*) та ін. [1, 2]. Розроблені національні та міжнародні стандарти проведення біотестування за допомогою рачків (*Daphnia magna*, *Ceriodaphnia affinis*) і *P.c.* [3, 4, 5]. Аналіз проводиться на основі росту популяції тест-культури та порівняння її реакції на збільшення концентрації біологічно активних речовин у дослідних пробах [6]. Критерієм визначення токсичності є час від початку впливу досліджуваного матеріалу до загибелі тест-об'єкта, факт якої констатують на підставі повного припинення руху та наявності ознак розпаду клітин.

Вибір біооб'єкту визначається його чутливістю. Так, при тестуванні стічних і забруднених природних вод не виникає труднощів з отриманням чіткої і достовірної відповіді тест-організмів на токсичність водного середовища. Водночас визначення якості води з низьким рівнем забруднення або питної води можливо тільки за допомогою чутливих маркерних функцій, зміни яких при дії несприятливих чинників починаються задовго до загибелі тест-об'єкта [1, 2].

***Paramecium caudatum* як тест-об'єкт.** Серед тест-організмів, які використовуються у біотестуванні, широко використовують інфузорії *P.c.* – одноклітинні організми розміром $0,3 \times 0,05$ мм, що представляють мікрофлору прісноводних водойм. Основною їжею для *P.c.* є бактерії. В лабораторних умовах *P.c.* культивують на середовищі Лозина-Лозинського, використовуючи у якості підкормки дріжджі *Saccharomyces cerevisiae* [7-9] або *Rhodotorula gracilis* [10, 11], альтернативним джерелом харчування є сінний відвар, зерна злакових культур [5, 12, 13], ґрунтові та водні бактерії, наприклад *Klebsiella pneumoniae* [14, 15]. Оптимальною температурою для росту культури є 20-25 °С. *P.c.* виживає при широкому

діапазоні значень рН – от 4,7 до 9,7, однак оптимальним є більш кислий рН (4,7-6,7), що обумовлено їх природним середовищем проживання [16, 17]. Внутрішньоклітинний рН – 6,80. Також встановлено, що виживання культури вище в умовах нестачі кисню [16]. Розмноження відбувається шляхом ділення 1-2 рази на добу. Характерною рисою є кон'югація – форма статевого процесу, при якій відбувається обмін гаплоїдними статевими ядрами, що утворюються з мікронуклеусів двох клітин.

P.c. є чутливим біооб'єктом, що пов'язано з наявністю війок, які розташовані по всій поверхні клітини і виконують роль хеморецепторів, що реагують на розчинені хімічні речовини. *P.c.* знаходяться у постійному русі, тому легко спостерігати найменші зміни руху під впливом шкідливого фактора [18]. Рухова активність *P.c.* багато в чому формується на основі роботи іонних каналів, вбудованих у мембрану війок, і є характеристикою, що відображає функціональний стан клітини. При цьому *P.c.* функціонує у напрямі збереження мембранного потенціалу. В результаті зниження мембранного потенціалу клітини рухаються повільніше або обертаються на місці навколо одного кінця [10].

Інфузорії *P.c.* мають дві скоротливі вакуолі. Вакуолі поперемінно скорочуються по мірі наповнення їх рідиною з продуктами обміну речовин і викидають вміст у навколишнє середовище через екскреторну пору. Тривалість інтервалу між двома скороченнями вакуолей (частота пульсації) залежить від температури навколишнього середовища. При додаванні в середовище токсичної речовини вона негайно надходить всередину інфузорії, оскільки всмоктування відбувається всією поверхнею клітини. Токсичні речовини, що надійшли всередину клітини, порушують її життєдіяльність, що позначається і на видільній системі, число скорочень видільних вакуолей зменшується аж до повної блокади їх функцій. При повному припиненні скорочень вакуолі переповнюються продуктами обміну, їх об'єм значно збільшується. Наступним етапом згубної дії токсину на *P.c.* при його високій концентрації у середовищі є грубі морфологічні зміни у клітинній стінці у вигляді множинних округлих виростів («вакуолізація» клітинної стінки), які потім розриваються і вміст клітини (ендоплазма) виходить у навколишнє середовище [19]. За здатністю підвищувати толерантність *P.c.* до клітинних отрут під впливом досліджуваних речовин можна опосередковано робити висновок про їх адаптогенну активність [18].

Таким чином, *P.c.* як тест-організм має ряд переваг:

- поєднання як ознак окремої еукаріотичної клітини, так і самостійного організму;
- висока чутливість до змін навколишнього середовища;
- можливість фіксувати зміни морфологічних ознак клітини, рухливості, ріст, виживання культури, отримуючи кількісні показники;
- короткий життєвий цикл дає можливість простежити реакцію на досліджувану речовину в ряду

покоління;

- прості умови культивування, невибагливість і швидка адаптація до змін умов навколишнього середовища;

- можливість проведення експрес контролю;
- економічність проведення дослідження.

Ступінь токсичності досліджуваної речовини можна оцінити відразу після її введення за такими реакціями клітин: зміна швидкості та траєкторії руху; позитивний або негативний хемотаксис; зміна ритму скорочень вакуоль; вакуолізація цитоплазми; формування бульбашок на клітинній мембрані (блебінг клітин); порушення рухової здатності війок; активація трихоцист; зупинка цитокінезу; зміни морфології клітин [20].

***Paramecium caudatum* в фундаментальних дослідженнях.** Завдяки досить великим розмірам, можливості спостерігати за органелами, поширеності у природі та простоті культивування, *P.c* є зручним об'єктом для вивчення фізіології та генетики еукаріотів, екологічних досліджень та оцінки ризиків [21]. На моделі *P.c* проведено вивчення електричного потенціалу клітинної мембрани [22], вивчення впливу екзогенних ферментів і високоенергетичних речовин на АТФ-регенеруючі системи у війках *P.c* [23], вивчення мінливості мітохондріальної ДНК еукаріот [24], вивчення токсичності та біоаккумуляції наноматеріалів у харчовому ланцюжку [25].

Перспективним є використання *P.c* як вектора – проміжного хазяїна бактерій, які колонізуються в кишечнику (*Escherichia coli*, *Salmonella enterica*, *Vibrio cholerae*, *Mycobacterium marinum*, *Mycobacterium chelonae* та ін.), для ефективного зараження личинок риб Даніо, які є об'єктом для вивчення кишкової інфекції [26, 27].

P.c поширені по всій земній кулі, що робить їх зручним об'єктом для вивчення глобальних екологічних процесів. Порівняння температурної адаптації *P.c* з різних районів проживання (Європа, Азія), дозволило авторам говорити про те, що найменш чутливі до глобального потепління популяції, що мешкають в тропіках [28]. *P.c* використовували як тест-об'єкт для вивчення тандемного впливу кількох екологічних факторів (абіотичного та біотичного) на популяцію, щоб оцінити можливість прогнозування змін на рівні популяції [13, 29].

***Paramecium caudatum* для оцінки токсичності.** Висока чутливість *P.c* до токсинів дозволяє використовувати їх для оцінки потенційних екологічних ризиків використання пестицидів, їх впливу на прісноводний протозоопланктон [30, 31]. *P.c* успішно використовували як модельний організм для порівняльної оцінки зоотоксичності біогербіцидів – вторинних метаболітів гриба *Alternaria sonchii* [32], при вивченні біоінсектициду, отриманого зі штаму ґрунтових бактерій *Bacillus thuringiensis* [21]. Токсичність виявлялася у морфологічних змінах, фрагментації, вакуолізації та повній дифузії макро-нуклеусу, деформації клітини в цілому, що супроводжувалась укороченням поздовжньої осі та почорнінням цитоплазми [21]. Вивчено токсичний

вплив деяких кормів для риб та сільськогосподарських тварин на організми протозойної ланки [33].

Запропоновано спосіб визначення токсичності повітря на основі визначення комплексного впливу токсикантів, що містяться в повітрі, на культурі *P.c* [34]. Оцінку токсичності зразків повітря поводять за відносною різницею концентрацій клітин *P.c* у верхніх шарах рідини в кюветах із досліджуваними і контрольними зразками за допомогою імпульсної фотометрії з визначенням індексу токсичності. В роботі [35] проведено аналіз токсичності ґрунту на моделі *P.c*.

Багатообіцяючими є системи біоочистки, оскільки вони можуть видаляти завислі органічні речовини та бактерії мікро- і нанорозмірів. Виявлено потенціал безхребетних видів *P.c* і *Daphnia magna* у боротьбі із забрудненням міських стічних вод [36].

Нанотехнології дозволяють надавати речовинам нові властивості, відмінні від вихідних матеріалів, що потребує вивчення впливу наноматеріалів на навколишнє середовище, в тому числі на клітини еукаріот. Вивчено токсичний ефект наночастинок срібла на модельному одноклітинному еукаріотичному організмі *P.c*. Отримані результати демонструють, що наночастинок срібла не проявляють токсичної дії на моделі *P.c* нижче концентрації 25 мг/л, тоді як іони срібла зберігають свою токсичність навіть при концентрації 0,4 мг/л [37].

Наночастки магнетиту в даний час регулярно використовуються в якості контрастної речовини в магнітно-резонансній томографії *in vivo*, в імунодіагностиці, як засіб доставки лікарських засобів та ін. На культурі *P.c* не спостерігалось виражених токсичних ефектів при тривалому культивуванні, при цьому, наночастинок акумулювалися в клітинах *P.c* у вигляді включень [38].

Вивчена токсичність глиняних наноматеріалів (монтморилоніту, галуазиту, каоліну, бентоніту, кремнезему та оксиду графену) за допомогою мікроскопії в темному полі [8]. При цьому авторами зафіксовано зміни таких біохімічних показників клітин *P.c*, як вміст малонового діальдегіду та каталази в клітинному гомогенаті, що свідчить про розвиток оксидативного стресу.

Вивчено вплив перфторорганічних сполук, які широко застосовуються у промисловості як поверхнево-активні речовини, на утворення активних форм кисню і пошкодження ДНК еукаріот. На моделі *P.c* показано не тільки ступінь токсичності досліджуваних речовин, але й оборотність пошкоджень клітини за допомогою антиоксиданту – глутатіону [15].

Запропонована тест-система на основі одноклітинних *P.c* і *Blepharisma japonicum* для оцінки косметичних засобів. Використання такої тест-системи дозволяє швидко і без великих фінансових витрат оцінити токсичність компонентів і продукту в цілому, без використання лабораторних тварин [39].

Безперечною перевагою використання *P.c* є можливість автоматизації біотестування [6, 12, 34, 40-]

42], наприклад, за допомогою приладу «Біолат» [5, 6], принцип роботи якого полягає в програмній обробці зображення лунок з інфузоріями і пробами для підрахунку живих *P.c*. Лунки поміщаються під об'єктиви двох відеокамер відповідно до запрограмованих алгоритмів. Після підрахунку кількості клітин у часі по кожній пробі обчислюються відносні кількості тест-організмів, що вижили, і відповідно до прийнятих критеріїв оцінюється ступінь безпеки досліджуваного продукту. Критерії для оцінки отриманих результатів пропонуються в процесі розробки методики і, як правило, такі критерії мають 3-4 градації: дуже токсичний, токсичний, слаботоксичний і нетоксичний об'єкт. Прилад містить два ряди лунок: зовнішній призначений для підрахунку дрібних тест-організмів, таких як *Tetrahymena pyriformis*, а внутрішній – для великих, таких як *P.c*. За допомогою цього приладу проведена оцінка антиоксидантних властивостей і токсичності харчових добавок.

В роботі [12] вивчення хемотаксису *P.c* проводять за допомогою двох сполучених камер, в одну з яких поміщають *P.c*, а в іншу – досліджувану речовину, порівнюючи перехід клітин з першої камери в другу. Як модельний атрактант використовують, наприклад, дріжджі. Розроблено автоматизовану систему для вивчення гальванотаксису *P.c* [42]. Використання флуорисцентних міток дозволяє оцінити біоаккумуляцію та метаболізм наноматеріалів у клітині *P.c* [12, 41].

***Paramecium caudatum* у фармації.** *P.c* як тест-культура знайшла широке застосування у фармацевтичних дослідженнях завдяки високій чутливості до мінімальних змін навколишнього середовища, що дозволяє проводити оцінку токсичності низьких доз лікарських препаратів (10^{-11} - 10^{-8} моль/л) [2].

Оцінка цитотоксичності комплексів платини і паладію методом біотестування на *P.c* і МТТ-тесту, що оцінює метаболічну активність клітин, на клітинах епідермоїдної карциноми (A431) і кератиноцитах (HaCaT) людини, показала, що клітини *P.c* є більш чутливими до даних цитотоксичних комплексів, ніж клітинні лінії людини. Додавання цитостатика в середовище, яке містить культуру *P.c*, відразу ж призвело до негативного хемотаксису, різкого збільшення швидкості руху клітин і дискінезії війок, з подальшим збільшенням частоти пульсації скоротливих вакуолей, активації трихоцист, деформації клітини, вакуолізації цитоплазми, що в підсумку призвело до розриву клітинної мембрани та загибелі клітин *P.c* [20].

Розроблено чутливий метод оцінки токсичності бактеріальних антигенів збудників важких інфекційних захворювань (меліоїдозу (*Burkholderia pseudomallei*); сапу (*Burkholderia mallei*); чуми (*Yersinia pestis*); холери (*Vibrio cholerae*)) на інфузоріях *P.c* за пригніченням їх видільної функції [19, 43]. За токсичну концентрацію приймають концентрацію антигену, яка знижує на 50% число скорочень видільних вакуолей порівняно з контролем. Показано, що за чутливістю метод визначення токсичності на *P.c* близький до тестування на клітинних лініях яєчників китайського хом'ячка (СНО

К-1) і фібробластів миші (L-929), однак відрізняється простотою, доступністю, можливістю визначати токсичні дози, які порушують життєдіяльність клітин, але не призводять до їх загибелі.

Вивчено вплив природної ефірної олії троянди та її біотехнологічного аналогу, одержаного на основі штаму *Eremothecium ashbyi*, на культуру *P.c* [44]. На думку авторів, більш висока токсичність еремотецевої олії пов'язана з переважанням в її складі монотерпенолів.

Останнім часом велика увага приділяється первинній оцінці фармакологічного ефекту різних препаратів з використанням тесту *in vivo*, зокрема із застосуванням найпростіших. Експерименти [17, 45] показали, що реакції одноклітинних гідробіонтів ефективні для отримання первинної інформації про цитотоксичність солей важких металів, перекисів та інших індукторів перекисного окислення ліпідів. Вивчення індукованого перекисного окислення ліпідів і активності антиоксидантних сполук на водних організмах мають важливе діагностичне значення. Дослідниками широко використовуються інфузорії виду *P.c* для первинної оцінки антиоксидантної, мембраностабілізуючої, адаптогенної активності різних лікарських препаратів [18, 46, 47].

Рядом авторів використовується модель оксидативного стресу *P.c*, індукованого солями важких металів – Cu, Pb, Zn, Cd в концентрації 10 мкМ [17, 45]. Показано, що за токсичною дією на цитоплазматичну мембрану *P.c* іони металів можна розташувати наступним чином: $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$. Встановлено, що ці речовини викликають дозозалежне зниження чисельності популяції *P.c*. Відомо, що важкі метали (Zn, Cd, Hg) призводять до змін активності антиоксидантних ферментів *P.c*: супероксиддисмутази, пероксидази, каталази [48]. Однак, на фоні дії антиоксидантів (наприклад, аскорбінової кислоти) толерантність клітин до важких металів істотно зростає [49].

1% розчин перекису водню при прямому застосуванні порявляє біоцидну дію на клітину, викликаючи окисні процеси в клітинній мембрані. Також в якості пошкоджуючого фактора використовують 14% розчин етилового спирту, який пошкоджує білкові структури клітинної мембрани, а також гіпертонічний розчин натрію хлориду. Токсиканти викликають зупинку руху клітин *P.c* не одразу, а протягом деякого часу. Речовини-протектори підвищують концентрацію токсикантів, що призводить до зупинки руху *P.c*, тобто в їх присутності токсичний ефект розвивається в часовому інтервалі [10, 11, 18, 50, 51].

Оцінка інтегрованої дії препаратів олігопептидів (седатину, тимогену, неогену) на живу клітину на моделі *P.c* проводилася за такими критеріями: виживання клітин при 24-годинній інкубації з досліджуваними речовинами, підвищення стійкості до токсичного агента (гіпертонічний розчин натрію хлориду), стимуляція ділення клітин при інкубації протягом 72 годин. На клітинному рівні синтетичні ди-, три- і пен-

тапептиди в концентраціях 0,001-1,0 мг/мл були нетоксичними для біосистеми, проявляючи дозозалежні протективні властивості [52].

На моделі оксидативного стресу *P.c.*, індукованого перекисом водню і етиловим спиртом, продемонстрований антиоксидантний і мембраностабілізуючий ефект сульфоамінокислоти таурину – перспективний антиоксидант при цукровому діабеті [47].

В роботі [9] проведено вивчення цитопротекторних властивостей дипептидних міметиків фактору росту нейронів і мозкового нейтрофічного фактору. На моделі оксидативного стресу *P.c.*, викликаного солями важких металів дипептиди проявляли захисний ефект, практично повністю запобігаючи в концентрації 10^{-8} М загибелі клітин через 6 годин інкубування з солями важких металів.

Використання *P.c.* дозволяє вивчити біохімічні процеси, що відбуваються в еукаріотичній клітині при введенні активного фармацевтичного інгредієнту. Наприклад, було вивчено вплив оксиду азоту (NO) на фізіологію найпростіших при контакті з наркотичними речовинами [7]. Показано, що попередник NO посилює дію морфіну на клітку, а блокатор NO – нітроаргінін блокує дію морфіну. Наявність у *P.c.* як опіоїдних, так і нікотинових рецепторів дозволило використовувати їх для вивчення взаємного впливу нікотину і морфіну при їх спільному введенні [53]. Показано, що в клітинах еукаріот нікотин може посилювати дію морфіну.

Вибір оптимального складу багатокомпонентних фітопрепаратів вимагає ефективних експрес-методів оцінки їх дії [10, 54, 55]. Тест-система на основі *P.c.* використовується для вивчення біологічної активності рослинних екстрактів, що дозволяє провести порівняльну оцінку ряду композицій, визначити оптимальну кількість і співвідношення компонентів фітокомпозицій, не потребуючи великих економічних, часових і трудових витрат [10, 11, 50, 56, 57]. З цієї метою проводять як хронічний дослід – зміна морфології, рухової активності, інтенсивності розмноження клітин при інкубації з досліджуваною композицією протягом тривалого періоду (3-7 діб), так і гострий дослід – збільшення тривалості життя *P.c.* під впливом модельних токсикантів. Крім того, виправдане використання *P.c.* для первинного скринінгу вирішує біоетичні проблеми використання експериментальних тварин.

На моделі *P.C.* проведена оцінка впливу різних способів консервування рослинної сировини (плодів обліпихи крушиновидної та листя кропиви дводомної) на збереження її біологічної активності [51].

P.c. використовують для вибору оптимальної основи для лікарських і косметичних засобів. Було показано, що фруктоза і сорбіт в якості основи для екстракту родіоли рожевої та лимонника поступаються за біологічною активністю цукровому сиропу простому [50]. Показано безпечність і біостимулююча активність дерматологічних засобів у хронічному досліді на *P.c.*, яка проявлялася в підвищенні інтенсивності розмноження клітин. А також проде-

монстрована більша біологічна активність препарату на гелевій основі, що забезпечує більшу біодоступність активних інгредієнтів, у порівнянні з кремовою основою [11].

Комплексне використання біотестування, наприклад, оцінка антибактеріальної активності фітокомпозицій на *Staphylococcus aureus* і токсичності на *P.c.* дозволяє оцінити мікробіологічну безпечність розроблених композицій [56].

Висока чутливість *P.c.* до найменших змін середовища робить їх перспективним об'єктом для вивчення продуктів нанофармації. В роботі [14] вивчено поглинання і локалізація в клітині *P.c.* вуглецевих нановолокон. Встановлено, що в низьких концентраціях (30-500 мкг/мл) вуглецеві нановолокна викликають дозозалежне інгібування проліферації, причому цей ефект був оборотним при видаленні їх із середовища.

Одним із завдань нанофармації є підвищення кількості лікарської речовини в клітині-мішені. Вивчення нанопрепаратів лікарських препаратів за допомогою *P.c.* представляє особливий інтерес, оскільки дозволяє оцінити підвищення біодоступності лікарської субстанції, включеної до складу наночастинок, на еукаріотичній клітині та пов'язане з цим підвищення ефективності та зниження ефективної дози активного фармацевтичного інгредієнта [56, 58]. В роботі [56] продемонстровано збільшення антиоксидантної (на 40,6%) і мембраностабілізуючої (на 22,5%) активності ліпосомальних форм фітокомпозицій в порівнянні з традиційною формою.

Необхідно відмітити, що деякі види найпростіших здатні викликати серйозні захворювання, тому модельні види інфузорій (наприклад, *P.c.*, *Tetrahymena pyriformis* та ін.) можуть бути корисні для виявлення антипротозойних агентів [58].

Нами проводиться дослідження протективних властивостей ліпосомальних форм природних антиоксидантів на моделі *P.c.*: кверцетину, убіхінону, куркуміну, цитохрому С [59, 60]. Культивування *P.c.* здійснюється на середовищі Лозина-Лозинського із додаванням сухих дріжджів *Saccharomyces cerevisiae*. Встановлено, що ліпідний склад препаратів впливає на виживання культури у хронічному досліді. Дана модель продемонструвала свою ефективність для вивчення антиоксидантної активності ліпосомальних препаратів. Під дією токсикантів спостерігалось уповільнення та зміна характеру руху, вакуоляризація цитоплазми, блебінг мембрани, деформація клітини в цілому, що призводило до повної зупинки та загибелі клітини. Під дією досліджуваних препаратів спостерігався дозозалежний ефект, який проявлявся у збільшенні часу збереження нормальної морфології та рухової активності клітини у порівнянні із контролем. Антиоксидантна активність досліджуваних препаратів в дозі 50 мкг/мл зростала в ряду убіхінон < куркумін < кверцетин. Таким чином, модель *P.c.* показала себе як ефективний, простий експрес-метод для первинної оцінки біологічної активності ліпосомальних форм антиоксидантних препаратів і є обґрунтованою заміною фармакологічним дослідженням із використанням лабораторних тварин на етапі скринінгу.

Список літератури

- Гончарук В.В., Коваленко В.Ф. Теоретические аспекты биотестирования природных и питьевых вод. *Химия и технология воды*. 2012. Т. 34, № 2. С. 171-178.
- Ryzhkina I.S., Kiseleva Y.V., Murtazina L.I., Kuznetsova T.V., Zainulgabidinov E.R., Knyazev I.V., Petrov A.M., Kondakov S.E., Konovalov A.I. Diclofenac sodium aqueous systems at low concentrations: Interconnection between physicochemical properties and action on hydrobionts. *Journal of Environmental Sciences*. 2020. V. 88. pp. 177-186.
- ДСТУ 4173:2003. Визначення гострої летальної токсичності на *Daphnia magna* Straus та *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg (Cladocera, Crustacea). Київ: Держспоживстандарт України, 2004. 17 с.
- ДСТУ 4174:2003. Визначення хронічної токсичності хімічних речовин та води на *Daphnia magna* Straus і *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg (Cladocera, Crustacea). Київ: Держспоживстандарт України, 2004. 22 с.
- ГОСТ 31674-2012 Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Методы определения общей токсичности. М.: Стандартинформ, 2014. 16 с.
- Черемных Е.Г., Кулешин А.В., Кулешина О.Н. Биотестирование пищевых добавок на инфузориях. Вестник РУДН. Сер.: Экология и безопасность жизнедеятельности. 2011. Т. 3. С. 5-12.
- Karami M., Shahrokhi S. S., Kazemi B., Moezzi, S. S. A new approach for aggregation of *Paramecium caudatum* by nitric oxide. *Iranian journal of microbiology*. 2013. V. 5. № 1. pp. 91-98.
- Kryuchkova M., Danilushkina A., Lvovab Y., Fakhrollin R. Evaluation of toxicity of nanoclays and graphene oxide in vivo: a *Paramecium caudatum* study. *Environmental Science: Nano*. 2016. V. 3. pp. 442-452.
- Карпущина О.В., Иноземцев А.Н., Гумаргалиева К.З. Цитопротекторные свойства дипептидных миметиков фактора роста нервов и мозгового нейротрофического фактора, ГК-2 и ГСБ-106, в модели окислительного стресса у инфузорий. *Фармакокинетика и Фармакодинамика*. 2018. Т. 4. С. 37-41.
- Володина Т. А. Обоснование оптимального состава композиций из растительных экстрактов с использованием биологического теста на парамециях. Омский научный вестник. 2012. Т. 2 № 114. С. 30-31
- Федоровська М. І., Половко Н. П., Стрілець О. П. Вивчення антиоксидантних властивостей дерматокосметичних засобів з рослинними субстанціями на біологічній моделі *Paramecium caudatum*. *Український біофармацевтичний журнал*. 2018. Т. 2, № 55. С. 22-25.
- Mayne R., Morgan J., Whiting J., Phillips N., Adamatzky A. On measuring nanoparticle toxicity and clearance with *Paramecium caudatum*. *Scientific reports*. 2019. № 8957. 9 p. doi: 10.1038/s41598-019-45353-2
- Uiterwaal S. F., Lagerstrom I. T., Luhning T. M., Salsbery M. E., DeLong, J. P. Trade-offs between morphology and thermal niches mediate adaptation in response to competing selective pressures. *Ecology and evolution*. 2020. V. 10, № 3. pp. 1368-1377.
- Haga N., Haneda K. *Paramecium* as a bioassay system for elucidation of cytotoxicity and biocompatibility of nanoparticles: effects of carbon nanofibers on proliferation and survival. *Japanese Journal of Protozoology*. 2007. V. 40, № 2. pp. 113-121.
- Kawamoto K., Oashi T., Oami K., Liu W., Jin Y., Saito N., Sato I., Tsuda S. Perfluorooctanoic acid (PFOA) but not perfluorooctane sulfonate (PFOS) showed DNA damage in comet assay on *Paramecium caudatum*. *Journal of toxicological sciences*. 2010. V. 35, № 6. pp. 835-841.
- Heydarnejad M. S. Survival of *Paramecium caudatum* at Various pH Values and Under Normoxic and Hypoxic Conditions. *Pakistan Journal of Biological Sciences*. 2008. V. 11. pp. 392-397.
- Карпущина О. В., Гумаргалиева К. З., Иноземцев А. Н. Особенности кинетики роста культуры *Paramecium caudatum* в модели окислительного стресса. *Вестник Технологического Университета*. 2015. Т. 10. С. 9-11.
- Чистякова А. С., Сливкин А. И., Сорокина А. А., Оценка мембранстабилизирующего действия препаратов травы горца почечуйного. *Вестник ВГУ. Сер.: Химия. Биология. Фармация*. 2014. Т. 4. С. 140-143.
- Жукова С. И., Адельшин Ф. К., Храпова Н. П. Пат. 2281507, Российская федерация. *Способ оценки токсичности бактериальных антигенов*. 2006.
- Suezov R., Grishina P., Ponyaev A., Medvedskiy N., Eremin A. Relative cytotoxicity of complexes of platinum(II) and palladium(II) against pure cell culture *Paramecium caudatum* and human cell lines A431 and HaCaT. *Mediterranean Journal of Chemistry*. 2018. V. 7, № 1. pp. 28-38.
- Amachi N. R., Hussain M. M. Cytotoxic effects of delfin insecticide (Bacillus thuringiensis) on cell behaviour, phagocytosis, contractile vacuole activity and macronucleus in a protozoan ciliate *Paramecium caudatum*. *African Journal of Biotechnology*. 2008. V. 7, № 15. pp. 2637-2643.
- Schlaepfer C. H., Wessel R. Excitable Membranes and Action Potentials in Paramecia: An Analysis of the Electrophysiology of Ciliates. *Journal of undergraduate neuroscience education : JUNE : a publication of FUN, Faculty for Undergraduate Neuroscience*. 2015. V. 14, № 1, pp. A82-A86.
- Kutomi O., Takemura M., Kamachi H., Noguchi M. Estimation of Effective Concentrations of ATP-Regenerating Enzymes in Cilia of *Paramecium caudatum*. *Journal of Eukaryotic Microbiology*. 2011. V. 59, № 1. pp. 49-53.
- Johri P., Marinov G. K., Doak T. G., Lynch M. Population Genetics of *Paramecium* Mitochondrial Genomes: Recombination, Mutation Spectrum, and Efficacy of Selection. *Genome biology and evolution*. 2019. V. 11, № 5, pp. 1398-1416.
- Gupta G. S., Kumar A., Senapati V. A., Pandey A. K., Shanker R., Dhawan A. Laboratory Scale Microbial Food Chain To Study Bioaccumulation, Biomagnification, and Ecotoxicity of Cadmium Telluride Quantum Dots. *Environmental science technology*. 2017. V. 51, № 3. pp. 1695-1706.
- Flores E., Thompson L., Sirisaengtaksin N., Nguyen A. T., Ballard A., Krachler, A. M. Using the Protozoan *Paramecium caudatum* as a Vehicle for Food-borne Infections in Zebrafish Larvae. *Journal of Visualized Experiments*. 2019. V. 143. e58949. doi:10.3791/58949
- Peterson T. S., Ferguson J. A., Watral V. G., Mutoji K. N., Ennis D. G., Kent M. L. *Paramecium caudatum* enhances transmission and infectivity of *Mycobacterium marinum* and *M. chelonae* in zebrafish *Danio rerio*. *Diseases of aquatic organisms*. 2013. V. 106, № 3. pp. 229-239.
- Krenek S., Petzoldt T., Berendonk T. U. Coping with temperature at the warm edge--patterns of thermal adaptation in the microbial eukaryote *Paramecium caudatum*. *PloS one*. 2012. V. 7, № 3. e30598. doi: 10.1371/journal.pone.0030598
- Yang J., Wei H., Yalin T., Alan W., Xiaofeng L., Jiqui, L. Combined effects of food resources and exposure to ammonium nitrogen on population growth performance in the bacterivorous ciliate *Paramecium caudatum*. *European journal of protistology*. 2019. V. 71. 125631. doi: 10.1016/j.ejop.2019.125631
- Mansano A. S., Moreira R. A., Pierozzi M., Oliveira T., Vieira E. M., Rocha O., Regali-Selegim M. H. Effects of diuron and carbofuran pesticides in their pure and commercial forms on *Paramecium caudatum*: The use of protozoan in ecotoxicology. *Environmental pollution*. 2016. V. 213, pp. 160-172.
- Yangora Y. M., Farooq S., Mustapha R. K., Savi M., Hamid H., Sonia H., Dutta J. Studies on the effect of chlorpyrifos (organophosphate) and cypermethrin (synthetic pyrethroid) on the growth of *Paramecium*. *Bayero Journal of Pure and Applied Sciences*. 2017. V. 10, № 1. pp. 290 - 294.
- Dalinova A., Chisty L., Kochura D., Garnyuk V., Petrova M., Prokofieva D., Yurchenko A., Dubovik V., Ivanov A., Smirnov S., Zolotarev A., Berestetskiy A. Isolation and Bioactivity of Secondary Metabolites from Solid Culture of the Fungus, *Alternaria sonchi*. *Biomolecules*. 2020. V. 10, 18 p. doi: 10.3390/biom10010081.
- Шадрин И.А. Токсикологический анализ некоторых кормов по реакции выживаемости инфузорий *Paramecium caudatum*. *Вестник КРАСГАУ*. 2008. Т. 2. С. 128-134.
- Кожанова В. Б., Самсонов В. П. Пат. 2335770, Российская Федерация. *Способ определения токсичности воздуха по реакции инфузорий Paramecium caudatum*. 2008.
- Шадрин И.А. Оценка токсичности почв различных районов г. Красноярска по реакции выживаемости инфузорий *Paramecium caudatum*. *Вестник КРАСГАУ*. 2007. Т. 3. С. 116-122.
- Shiny K.J., Remani K.N., Nirmala E., Jalaja T.K., Sasidharan V.K. Biotreatment of wastewater using aquatic invertebrates, *Daphnia magna* and *Paramecium caudatum*. *Bioresource Technology*. 2005. V. 96, № 1. pp. 55-58.
- Kvitek L., Vanickova M., Panacek A., Soukupova J., Dittrich M.,

- Valentova E., Pucek R., Bancirova M., Milde D., Zboril R. Initial Study on the Toxicity of Silver Nanoparticles (NPs) against *Paramecium caudatum*. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2009. V. 113, pp. 4296–4300.
38. Mayne R., Whiting J., Adamatzky A. Toxicity and Applications of Internalised Magnetite Nanoparticles Within Live *Paramecium caudatum* Cells. *BioNanoScience*. 2018. V. 8, № 1. pp. 90–94.
39. Thomason H., Montagnes D. J. Developing a quick and inexpensive in vitro (non-animal) bioassay for mascara irritation. *International journal of cosmetic science*. 2014. V. 36, № 2. pp. 134–139.
40. Shourav, M. K., Kim, J. K. Long-Term Tracking of Free-Swimming *Paramecium caudatum* in Viscous Media Using a Curved Sample Chamber. *Micromachines*. 2018. V. 9, № 1. 7 p. doi: 10.3390/mi9010007
41. Wang S., Guo J., Ono T., Kool E. T. DNA polyfluorophores for real-time multicolor tracking of dynamic biological systems. *Angewandte Chemie*. 2012. V. 51, № 29. pp. 7176–7180.
42. Ogawa N., Oku H., Hashimoto K., Ishikawa M. Motile cell galvanotaxis control using high-speed tracking system. *Proceedings of the 2004 IEEE International Conference on Robotics & Automation*. 2004. V. 2. pp. 1646–1651.
43. Жукова С. И., Ф Адельшин.К., Храпова Н.П., Пивень Н.Н., Прошина О.Б., Засядкина А.В., Плеханова Н.Г., Авророва И.В. Использование инфузорий *Paramecium caudatum* для оценки токсичности антигенов возбудителей особо опасных инфекций. *Журнал микробиологии, эпидемиологии и иммунобиологии*. 2005. Т. 5. С. 81–84.
44. Величко В. П., Семенова Е. Ф., Стойко Т. Г., Шпичка А. И., Монсеева И. Я. Токсичность розового и эрмотецевого масла в отношении культуры *Paramecium caudatum*. *Ученые записки Крымского федерального университета им. В. И. Вернадского. Сер.: Биология, химия*. 2015. Т. 1(67), № 1. С. 10–15.
45. Карпухина О.В., Гумаргалиева К.З., Иноземцев А.Н. Исследование металл-индуцированного окислительного стресса у одноклеточных организмов. *Фундаментальные исследования - Биологические науки*. 2013. Т. 11, № 4. С. 671–674.
46. Логвинова Е. Е., Брежнева Т. А., Сливкин А. И. Сравнительный анализ мембранстабилизирующего действия препаратов плодов рябины черноплодной. *Вестник ВГУ. Сер.: Химия. Биология. Фармация*. 2015. Т. 4. С. 126–129.
47. Огай М. А., Степанова Э. Ф., Холодов Д. Б., Николаевский В. А. Антиоксидантный и мембраностабилизирующий эффект таурина. *Вестник ВГУ, серия: Химия. Биология. Фармация*. 2011. Т. 1. С. 186–191.
48. Wu D., Yan Y., Pei S., Zhang M. Inhibitory Effect of Three Heavy Metal Pollutants on Antioxidant Enzymes of *Paramecium caudatum*. *Advanced Materials Research*. 2014. V. 1065–1069. pp. 3071–3076.
49. Morgunov I. G., Karpukhina O. V., Kamzolova S. V., Samoilenko V. A., Inozemtsev A. N. Investigation of the effect of biologically active threo-Ds-isocitric acid on oxidative stress in *Paramecium caudatum*. *Preparative biochemistry biotechnology*. 2018. V. 48, № 1. pp. 1–5.
50. Степанова Э.Ф., Темирбулатова А.М., Воронова Л.С., Зилфикаров И.Н. Разработка сиропов композитного состава с фитоконпонентами адаптогенного действия. *Научные ведомости. Сер.: Медицина. Фармация*. 2011. Т. 22 (117), № 16/2. С. 131–137
51. Тринеева О. В., Сливкин А. И. Исследование мембран стабилизирующей, антиоксидантной и антиоксидической активности водных извлечений из лекарственного растительного сырья (на примере плодов облепихи крушиновидной и листьев крапивы двудомной) на тест-системе *Paramecium caudatum*. *Вестник ВГУ. Сер.: Химия. Биология. Фармация*. 2016. Т. 1. С. 165–169.
52. Трутаев И.В. Экспериментальное изучение влияния синтетических олигопептидов на модели свободноживущей инфузории-туфельки *Paramecium caudatum*. *Український біофармацевтичний журнал*. 2011. Т. 5, № 16. С. 42–45.
53. Shahrokhi, S. S., Kesmati, M., Kazemi, B. Interaction of nicotine with morphine potency in *Paramecium caudatum*. *Heliyon*. 2019. V. 5, № 8. e02336. doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e02336
54. Ким В. Э., Степанова Э. Ф. Экспресс-анализ биологической активности комплексного фитоизвлечения и разработка микрокапсул на его основе. *Вестник ВГУ. Сер.: Химия. Биология. Фармация*. 2015. Т. 4. С. 122–125.
55. Пузырева И.Н., Огай М.А., Петров А.Ю. Экспресс-анализ биологической активности композиции из спиртового извлечения расторопши, астрагала и таурина. *Научные ведомости. Сер.: Медицина. Фармация*. 2016. Т. 12(233), № 34. С. 131–134
56. Умнова О.А. Сравнение биологической активности фитохимических композиций в нативной и липосомальных формах. *Вестник Московского Ун-та. Сер.: 2 Химия*. 2010. Т. 51. С. 476–484.
57. Ижагаев А.А., Бакулин К.С., Огай М.А., Ковтун Е.В., Ижагаева С.Г., Нам Н.Л., Беленова А.С. Разработка состава, технологии получения, биологические исследования лекарственного сиропа с этилметилгидроксипиридина сукцинатом для профилактики и лечения гипоксических состояний. *Научные результаты биомедицинских исследований*. 2019. Т. 5, № 2. С. 43–51.
58. Луценко С.В., Черемных Е.Г., Седякина Н.Е., Молдогазиева Н.Т., Громовых Т.И., Фельдман Н.Б. Исследование биологической активности липосомного сангвинарина на культурах опухолевых клеток и простейших. *Вестник ТГУ. Биология*. 2018. Т. 44. С. 99–117.
59. Пилипенко Д.М., Ракітянська М.А., Комаров А.І. Перспективи використання біотехнологічної тест-системи на основі культури *Paramecium caudatum* для скринінгу ліпосомальних форм антиоксидантів. *Біотехнологія: звершення та надії: збірник тез VIII Міжнародної науково-практичної онлайн конференції студентів, аспірантів та молодих вчених*. Київ : НУБіП України, 2019. С. 62.
60. Комаров А.І., Пилипенко Д.М. Дослідження мембраностабілізуючої та антиоксидантної активності ліпосомальних форм препаратів на тест-системі *paramecium caudatum*. *Сучасні досягнення фармацевтичної технології і біотехнології : збірник наукових праць*. Випуск 6. Харків : Вид-во НФаУ, 2019. С. 233.

References (transliterated)

- Goncharuk V.V., Kovalenko V.F. Teoreticheskie aspekty biotestirovaniya prirodnih i pit'evykh vod. *Himija i tehnologija vody*. 2012. vol. 34, no. 2. pp. 171–178.
- Ryzhkina I.S., Kiseleva Y.V., Murtazina L.I., Kuznetsova T.V., Zainulgabidinov E.R., Knyazev I.V., Petrov A.M., Kondakov S.E., Kononov A.I. Diclofenac sodium aqueous systems at low concentrations: Interconnection between physicochemical properties and action on hydrobionts. *J. of Environmental Sciences*. 2020. vol. 88. pp. 177–186.
- DSTU 4173:2003. Vyznachennia hostroi letalnoi toksychnosti na *Daphnia magna* Straus ta *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg (Cladocera, Crustacea). Kyiv: Derzhspozhyvstandart of Ukraine, 2004. 17 p.
- DSTU 4174:2003. Vyznachennia khronichnoi toksychnosti khimichnykh rechovyn ta vody na *Daphnia magna* Straus i *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg (Cladocera, Crustacea). Kyiv: Derzhspozhyvstandart of Ukraine, 2004. 22 p.
- GOST 31674-2012 Korma, kombikorma, kombikormovoe syr'e. Metody opredelenija obshhej toksychnosti. M: Standartinform, 2014. 16 c.
- Cheremnyh E.G., Kuleshin A.V., Kuleshina O.N. Biotestirovanie pishhevykh dobavok na infuzorijah. *Vestnik RUDN. Ser.: Ekologija i bezopasnost' zhiznedejatel'nosti*. 2011. vol. 3. pp. 5–12.
- Karami M., Shahrokhi S. S., Kazemi B., Moezzi, S. S. A new approach for aggregation of *Paramecium caudatum* by nitric oxide. *Iranian J. of microbiology*. 2013. vol. 5. no. 1. pp. 91–98.
- Kryuchkova M., Danilushkina A., Lvovab Y., Fakhruillan R. Evaluation of toxicity of nanoclays and grapheme oxide in vivo: a *Paramecium caudatum* study. *Environmental Science: Nano*. 2016. vol. 3. pp. 442–452.
- Karpukhina O.V., Inozemtsev A.N., Gumargaliev K.Z. Citoprotekturnye svojstva dipeptidnykh mimitikov faktora rosta nervov i mozgovogo nejrotroficheskogo faktora, GK-2 i GSB-106, v modeli oksislitel'nogo stressa u infuzorij. *Farmakokinetika i Farmakodinamika*. 2018. vol. 4. pp. 37–41.
- Volodina T. A. Obosnovanie optimal'nogo sostava kompozicij iz rastitel'nyh jekstraktov s ispol'zovaniem biologicheskogo testa na paramecijah. *Omskij nauchnyj vestnik*. 2012. vol. 2, no. 114. pp. 30–31
- Fedorovska M. I., Polovko N. P., Strilets O. P. Vychennia antyoksydantnykh vlastyvoستي dermatokosmetichnykh zasobiv z roslinnyymi substansiyami na biolohichnii modeli *Paramecium caudatum*. *Ukrainskyi biofarmatsevtichnyi zhurnal*. 2018. vol. 2, no. 55. pp. 22–25.
- Mayne R., Morgan J., Whiting J., Phillips N., Adamatzky A. On

- measuring nanoparticle toxicity and clearance with *Paramecium caudatum*. *Scientific reports*. 2019. no. 8957. 9 p. doi: 10.1038/s41598-019-45353-2
13. Uiterwaal S. F., Lagerstrom I. T., Luhning T. M., Salsbery M. E., DeLong, J. P. Trade-offs between morphology and thermal niches mediate adaptation in response to competing selective pressures. *Ecology and evolution*. 2020. vol. 10, no. 3. pp. 1368–1377.
 14. Haga N., Haneda K. *Paramecium* as a bioassay system for elucidation of cytotoxicity and biocompatibility of nanoparticles: effects of carbon nanofibers on proliferation and survival. *Japanese J. of Protozoology*. 2007. vol. 40, no. 2. pp. 113–121.
 15. Kawamoto K., Oashi T., Oami K., Liu W., Jin Y., Saito N., Sato I., Tsuda S. Perfluorooctanoic acid (PFOA) but not perfluorooctane sulfonate (PFOS) showed DNA damage in comet assay on *Paramecium caudatum*. *J. of toxicological sciences*. 2010. vol. 35, no. 6. pp. 835–841.
 16. Heydarnejad M. S. Survival of *Paramecium caudatum* at Various pH Values and Under Normoxic and Hypoxic Conditions. *Pakistan J. of Biological Sciences*. 2008. vol. 11. pp. 392–397.
 17. Karpuhina O. V., Gumargalieva K. Z., Inozemcev A. N. Osobennosti kinetiki rosta kul'tury *Paramecium caudatum* v modeli oksidativ'nogo stressa. *Vestnik Tehnologicheskogo Universiteta*. 2015. vol. 10. pp. 9–11.
 18. Chistjakova A. S., Slivkin A. I., Sorokina A. A., Ocenka membranestabilizirujushhego dejstva preparatov travy gorca pochehujnogo. *Vestnik VGU. Ser.: Himija. Biologija. Farmacija*. 2014. vol. 4. pp. 140–143.
 19. Zhukova C. I., Adel'shin F. K., Hrapova N. P. *Sposob ocenki toksichnosti bakterial'nyh antigenov*. Patent RF, no. 2281507, 2006.
 20. Suezov R., Grishina P., Ponyaev A., Medvedskiy N., Eremin A. Relative cytotoxicity of complexes of platinum(II) and palladium(II) against pure cell culture *Paramecium caudatum* and human cell lines A431 and HaCaT. *Mediterranean J. of Chemistry*. 2018. vol. 7, no. 1. pp. 28–38.
 21. Amanchi N. R., Hussain M. M. Cytotoxic effects of delfin insecticide (*Bacillus thuringiensis*) on cell behaviour, phagocytosis, contractile vacuole activity and macronucleus in a protozoan ciliate *Paramecium caudatum*. *African J. of Biotechnology*. 2008. vol. 7, no. 15. pp. 2637–2643.
 22. Schlaepfer C. H., Wessel R. Excitable Membranes and Action Potentials in Paramecia: An Analysis of the Electrophysiology of Ciliates. *J. of undergraduate neuroscience education : JUNE : a publication of FUN, Faculty for Undergraduate Neuroscience*. 2015. vol. 14, no. 1. pp. A82–A86.
 23. Kutomi O., Takemura M., Kamachi H., Noguchi M. Estimation of Effective Concentrations of ATP-Regenerating Enzymes in Cilia of *Paramecium caudatum*. *J. of Eukaryotic Microbiology*. 2011. vol. 59, no. 1. pp. 49–53.
 24. Johri P., Marinov G. K., Doak T. G., Lynch M. Population Genetics of *Paramecium* Mitochondrial Genomes: Recombination, Mutation Spectrum, and Efficacy of Selection. *Genome biology and evolution*. 2019. vol. 11, no. 5. pp. 1398–1416.
 25. Gupta G. S., Kumar A., Senapati V. A., Pandey A. K., Shanker R., Dhawan A. Laboratory Scale Microbial Food Chain To Study Bioaccumulation, Biomagnification, and Ecotoxicity of Cadmium Telluride Quantum Dots. *Environmental science technology*. 2017. vol. 51, no. 3. pp. 1695–1706.
 26. Flores E., Thompson L., Sirisaengtaksin N., Nguyen A. T., Ballard A., Krachler, A. M. Using the Protozoan *Paramecium caudatum* as a Vehicle for Food-borne Infections in Zebrafish Larvae. *J. of Visualized Experiments*. 2019. vol. 143. e58949. doi:10.3791/58949
 27. Peterson T. S., Ferguson J. A., Watral V. G., Mutoji K. N., Ennis D. G., Kent M. L. *Paramecium caudatum* enhances transmission and infectivity of *Mycobacterium marinum* and *M. chelonae* in zebrafish *Danio rerio*. *Diseases of aquatic organisms*. 2013. vol. 106, no. 3. pp. 229–239.
 28. Krensek S., Petzoldt T., Berendonk T. U. Coping with temperature at the warm edge—patterns of thermal adaptation in the microbial eukaryote *Paramecium caudatum*. *PLoS one*. 2012. vol. 7, no. 3. e30598. doi: 10.1371/journal.pone.0030598
 29. Yang J., Wei H., Yalin T., Alan W., Xiaofeng L., Jiqui, L. Combined effects of food resources and exposure to ammonium nitrogen on population growth performance in the bacterivorous ciliate *Paramecium caudatum*. *European J. of protistology*. 2019. vol. 71. 125631. doi: 10.1016/j.ejop.2019.125631
 30. Mansano A. S., Moreira R. A., Pierozzi M., Oliveira T., Vieira E. M., Rocha O., Regali-Selegim M. H. Effects of diuron and carbofuran pesticides in their pure and commercial forms on *Paramecium caudatum*: The use of protozoan in ecotoxicology. *Environmental pollution*. 2016. vol. 213. pp. 160–172.
 31. Yangora Y. M., Farooq S., Mustapha R. K., Savi M., Hamid H., Sonia H., Dutta J. Studies on the effect of chlorpyrifos (organophosphate) and cypermethrin (synthetic pyrethroid) on the growth of *Paramecium*. *Bayero J. of Pure and Applied Sciences*. 2017. vol. 10, no. 1. pp. 290 – 294.
 32. Dalinova A., Chisty L., Kochura D., Garnyuk V., Petrova M., Prokofieva D., Yurchenko A., Dubovik V., Ivanov A., Smirnov S., Zolotarev A., Berestetskiy A. Isolation and Bioactivity of Secondary Metabolites from Solid Culture of the Fungus, *Alternaria sonchi*. *Biomolecules*. 2020., vol. 10, 18 p. doi: 10.3390/biom10010081
 33. Shadrin I.A. Toksikologicheskij analiz nekotoryh kormov po reakcii vyzhivaemosti infuzorij *Paramecium caudatum*. *Vestnik KrasGAU*. 2008. vol. 2. pp. 128–134.
 34. Kozhaeva V. B., Samsonov V. P. *Sposob opredeleniya toksichnosti vozduha po reakcii infuzorij Paramecium caudatum*. Patent RF, no. 2335770, 2008.
 35. Shadrin I.A. Ocenka toksichnosti pochv razlichnyh rajonov g. Krasnojarska po reakcii vyzhivaemosti infuzorii *Paramecium caudatum*. *Vestnik KrasGAU*. 2007. vol. 3. pp. 116–122.
 36. Shiny K.J., Remani K.N., Nirmala E., Jalaja T.K., Sasidharan V.K. Biotreatment of wastewater using aquatic invertebrates, *Daphnia magna* and *Paramecium caudatum*. *Bioresource Technology*. 2005. vol. 96, no. 1. pp. 55–58.
 37. Kvitek L., Vanickova M., Panacek A., Soukupova J., Dittrich M., Valentova E., Pucek R., Bancirova M., Milde D., Zboril R. Initial Study on the Toxicity of Silver Nanoparticles (NPs) against *Paramecium caudatum*. *The J. of Physical Chemistry C*. 2009. vol. 113. pp. 4296–4300.
 38. Mayne R., Whiting J., Adamatzky A. Toxicity and Applications of Internalised Magnetite Nanoparticles Within Live *Paramecium caudatum* Cells. *BioNanoScience*. 2018. vol. 8, no. 1. pp. 90–94.
 39. Thomason H., Montagnes D. J. Developing a quick and inexpensive in vitro (non-animal) bioassay for mascara irritation. *International J. of cosmetic science*. 2014. vol. 36, no. 2. pp. 134–139.
 40. Shourav, M. K., Kim, J. K. Long-Term Tracking of Free-Swimming *Paramecium caudatum* in Viscous Media Using a Curved Sample Chamber. *Micromachines*. 2018. vol. 9, no. 1. 7 p. doi: 10.3390/mi9010007
 41. Wang S., Guo J., Ono T., Kool E. T. DNA polyfluorophores for real-time multicolor tracking of dynamic biological systems. *Angewandte Chemie*. 2012. vol. 51, no. 29. pp. 7176–7180.
 42. Ogawa N., Oku H., Hashimoto K. Ishikawa M. Motile cell galvanotaxis control using high-speed tracking system. *Proceedings of the 2004 IEEE International Conference on Robotics & Automation*. 2004. vol. 2. pp. 1646–1651.
 43. Zhukova C. I., F Adel'shin, K., Hrapova N.P., Piven' N.N., Proshina O.B., Zasljadkina A.V., Plehanova N.G., Avrorova I.V. Ispolzovanie infuzorij *Paramecium caudatum* dlja ocenki toksichnosti antigenov vzbuditelej osobo opasnyh infekcij. *Zhurnal mikrobiologii, jepidemiologii i immunobiologii*. 2005. vol. 5. pp. 81–84.
 44. Velichko V. P., Semenova E. F., Stojko T. G., Shpichka A. I., Moiseeva I. Ja. Toksichnost' rozovogo i jeremotecevoogo masla v otnoshenii kul'tury *Paramecium caudatum*. *Uchenye zapiski Krymskogo federal'nogo universiteta im. V. I. Vernadskogo. Ser.: Biologija, himija*. 2015. vol. 1(67), no. 1. pp. 10–15.
 45. Karpuhina O.V., Gumargalieva K.Z., Inozemcev A.N. Issledovanie metall-inducirovannogo oksidativ'nogo stressa u odnokletochnykh organizmov. *Fundamental'nye issledovaniya - Biologicheskie nauki*. 2013. vol. 11, no. 4. pp. 671–674.
 46. Logvinova E. E., Brezhneva T. A., Slivkin A. I. Sravnitel'nyj analiz membranestabilizirujushhego dejstva preparatov plodov rjabiny chernoplodnoj. *Vestnik VGU. Ser.: Himija. Biologija. Farmacija*. 2015. vol. 4. pp. 126–129.
 47. Ogaj M. A., Stepanova Je. F., Holodov D. B., Nikolaevskij V. A. Antioksidantnyj i membranostabilizirujushhij jeffekt taurina. *Vestnik VGU. Ser.: Himija. Biologija. Farmacija*. 2011. vol. 1. pp. 186–191.
 48. Wu D., Yan Y., Pei S., Zhang M. Inhibitory Effect of Three Heavy Metal Pollutants on Antioxidant Enzymes of *Paramecium*

- caudatum*. *Advanced Materials Research*. 2014. vol. 1065-1069. pp. 3071-3076.
49. Morgunov I. G., Karpukhina O. V., Kamzolova S. V., Samoilenko V. A., Inozemtsev A. N. Investigation of the effect of biologically active threo-Ds-isocitric acid on oxidative stress in *Paramecium caudatum*. *Preparative biochemistry biotechnology*. 2018. vol. 48, no. 1. pp. 1-5.
 50. Stepanova Je.F., Temirbulatova A.M., Voronova L.S., Zilfikarov I.N. Razrabotka siropov kompozitnogo sostava s fitokomponentami adaptogennoho dejstvija. *Nauchnye vedomosti. Ser.: Medicina. Farmacija*. 2011. vol. 22 (117), no. 16/2. pp. 131-137
 51. Trineeva O. V., Slivkin A. I. Issledovanie membran stabilizirujushhej, antioksidantnoj i antitoksicheskoj aktivnosti vodnyh izvlechenij iz lekarstvennogo rastitel'nogo syr'ja (na primere plodov oblepihi krushinovidnoj i list'ev krapivy dvudomnoj) na test-sisteme *Paramecium caudatum*. *Vestnik VGU. Ser.: Himija. Biologija. Farmacija*. 2016. vol. 1. pp. 165-169.
 52. Trutaev I.B. Jeksperimental'noe izuchenie vlijaniya sinteticheskikh oligopeptidov na modeli svobodnozhivushhej infuzorii-tufel'ki *Paramecium caudatum*. *Ukrainskyi biofarmatsevtichnyi zhurnal*. 2011. vol. 5, no. 16. pp. 42-45.
 53. Shahrokhi, S. S., Kesmati, M., Kazemi, B. Interaction of nicotine with morphine potency in *Paramecium caudatum*. *Heliyon*. 2019. vol. 5, no. 8. e02336. doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e02336
 54. Kim V. Je., Stepanova Je. F. Jekspress-analiz biologicheskogo aktivnosti kompleksnogo fitoizvlechenija i razrabotka mikrokapsul na ego osnove. *Vestnik VGU. Ser.: Himija. Biologija. Farmacija*. 2015. vol. 4. pp. 122-125.
 55. Puzyreva I.N., Ogaj M.A., Petrov A.Ju. Jekspress-analiz biologicheskogo aktivnosti kompozicii iz spirtovodnogo izvlechenija rastoropshi, astragala i taurina. *Nauchnye vedomosti. Ser.: Medicina. Farmacija*. 2016. vol. 12(233), no. 34. pp. 131-134
 56. Umnova O.A. Sravnenie biologicheskogo aktivnosti fitohimicheskikh kompozicii v nativnoj i liposomal'nyh formah. *Vestnik Moskovskogo U. Ser.: 2 Himija*. 2010. vol. 51. pp. 476-484.
 57. Izhagaev A.A., Bakulin K.S., Ogaj M.A., Kovtun E.V., Izhagaeva S.G., Nam N.L., Belenova A.S. Razrabotka sostava, tehnologii poluchenija, biologicheskie issledovanija lekarstvennogo siropa s jetilmetilgidroksipiridina suksinatom dlja profilaktiki i lechenija gipoksicheskikh sostojanij. *Nauchnye rezul'taty biomedicinskih issledovanij*. 2019. vol. 5, no. 2. pp. 43-51.
 58. Lucenko S.V., Cheremnyh E.G., Sedjakina N.E., Moldogazieva N.T., Gromovyh T.I., Fel'dman N.B. Issledovanie biologicheskogo aktivnosti liposomnogo sangvinarina na kul'turah opuholevykh kletok i prostesjshih. *Vestnik TGU. Biologija*. 2018. vol. 44. pp. 99-117.
 59. Pylypenko D.M., Rakitianska M.A., Komarov A.I. Perspektivy vykorystannia biotekhnolohichnoi test-sistemy na osnovi kultury *Paramecium caudatum* dlja skryninhu liposomal'nykh form antyoksydantiv. *Biotehnolohii: zvershennia ta nadii: zbirnyk tez VIII Mizhnarodnoi naukovy-praktychnoi onlain konferentsii studentiv, aspirantiv ta molodykh vchenykh*. Kyiv : NUBiP of Ukraine, 2019. pp. 62.
 60. Komarov A.I., Pylypenko D.M. Doslidzhennia membranostabilizuiuchoi ta antyoksydantnoi aktivnosti liposomal'nykh form preparativ na test-sistemi *Paramecium caudatum*. *Suchasni dosiahnennia farmatsevtichnoi tekhnolohii i biotekhnolohii : zbirnyk naukovykh prats. Issue 6*. Kharkiv: NUPH Publ., 2019. pp. 233.

Надійшла (received) 20.03.2020

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Пилипенко Дар'я Михайлівна (Пилипенко Дарья Михайловна, Pylypenko Daria) – аспірант, асистент кафедри біотехнології, біофізики та аналітичної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0002-4727-0476. e-mail: pdmforwork@gmail.com.

Ракітянська Марина Андріївна (Ракитянская Марина Андреевна, Rakitianska Maryna) – студент кафедри біотехнології, біофізики та аналітичної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна. e-mail: rakitamaryna@gmail.com.

Комаров Антон Ігорович (Комаров Антон Игоревич, Komarov Anton) – студент кафедри біотехнології, біофізики та аналітичної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна. e-mail: angrygahade@gmail.com.

*А.НЕМАХ, Д.Ф.ДОНСЬКИЙ, С.В.НЕСТЕРЕНКО***ВИВЧЕННЯ ТОЧКОВОЇ КОРОЗІЇ В ПЛАСТОВІЙ ВОДІ НАФТОВОГО РОДОВИЩА ІРАКУ**

Вивчено вплив різних гірничо-геологічних факторів нафтового родовища Іраку на перебіг точкової корозії в зразках низьколегованої сталі. Показано, що співвідношення розчинених кислих газів CO_2 і H_2S поряд з такими факторами як температура і вміст хлоридів, також впливає на розвиток і перебіг даного процесу. Отримані вольтамперограми зразка низьколегованої сталі К55 в модельованих складах пластових вод при різних температурах і співвідношеннях агресивних газів CO_2 та H_2S . Встановлено, що при наявності сірководню в пластовій воді потенціал вільної корозії зміщується в катодну область. Вуглекислий газ активує протікання загальної і пітингової корозії. Проведено активний експеримент по вивченню глибини пітингу для вибраного зразка сталі і отримано рівняння регресії другого порядку залежності глибини точкової корозії від обраних факторів впливу. Методами математичної статистики виконаний аналіз математичної моделі в програмі Statgrafic, побудовані ізоконтури впливу для різних пар факторів на глибину пітингової корозії. Аналіз отриманої моделі говорить про перевагу фактору, який відображає вплив співвідношення агресивних газів $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ на розвиток локальної корозії. Показано, що існують певні області з максимальними значеннями показника глибини пітингової корозії $V_p = 91\text{м}^{-6}$, що дорівнює співвідношенню $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ близько 17,2.

Ключові слова: вольтамперограма, низьколеговані сталі, корозія, пітинг, температура, хлориди, співвідношення агресивних газів, математична модель.

*А.НЕМАХ, Д.Ф.ДОНСКОЙ, С.В.НЕСТЕРЕНКО***ИЗУЧЕНИЕ ТОЧЕЧНОЙ КОРРОЗИИ В ПЛАСТОВОЙ ВОДЕ НЕФТЯНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ИРАКА**

Изучено влияние различных горно-геологических факторов нефтяного месторождения Ирака на протекание питтинговой коррозии в образцах низколегированной стали. Показано, что наряду с такими факторами как температура и содержание хлоридов, соотношение растворенных кислых газов CO_2 и H_2S также оказывает влияние на развитие и протекание данного процесса. Получены вольтамперограммы образца низколегированной стали К55 в моделируемых составах пластовых вод при различных температурах и соотношениях агрессивных газов CO_2 и H_2S . Установлено, что при наличии сероводорода в пластовой воде потенциал свободной коррозии смещается в катодную область. Углекислый газ активизирует протекания общей и питтинговой коррозии. Проведен активный эксперимент по изучению глубины питтинга выбранного образца стали и получено уравнение регрессии второго порядка зависимости глубины точечной коррозии от выбранных факторов влияния. Методами математической статистики выполнен анализ полученной модели в программе Statgrafic, построены изоконтуры влияния для разных пар факторов на глубину питтинга. Анализ полученной модели говорит о преобладании фактора, который отражает влияние соотношения агрессивных газов $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ на развитие локальной коррозии. Показано, что существуют определенные области с максимальными значениями показателя глубины питтинга $V_p = 91\text{м}^{-6}$, при соотношении $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ около 17,2.

Ключевые слова: вольтамперограмма, низколегированные стали, коррозия, питтинг, температура, хлориды, соотношение агрессивных газов, математическая модель.

*A.NEAMAH, D.F. DONSKY, S.V. NESTERENKO***EXAMINATION OF PITTING CORROSION IN IRAQI MINERAL WATER**

It was studied the pitting corrosion in low alloy steel samples by influence of various mining and geological factors of the Iraqi oil field. It is shown that the temperature and chloride content, the ratio of dissolved acid gases CO_2 and H_2S also affect the development and progress of this process. It was carried out the analysis of voltamperograms of a low alloy steel sample in the simulated reservoir water compositions typical of Iraqi deposits. The analysis of voltamperographs of the sample of low-alloy K55 steel in simulated reservoir compositions at different temperatures and ratios of aggressive CO_2 and H_2S gases characteristic of Iraqi deposits. It is established that in the presence of hydrogen sulfide in formation water, the potential of free corrosion shifts to the cathode region. Carbon dioxide activates general and pitting corrosion. An active experiment was conducted to study the depth of pitting for the selected steel sample and obtained the second-order regression equation for the dependence of the point corrosion depth on the selected impact factors. The mathematical model was obtained and analyzed for the dependence of the pitting corrosion depth on the selected factors by using the mathematical statistic. The regression model was analyzed, isocontours of influence for different pairs of factors on the depth of pitting corrosion were constructed. The analysis of the obtained model indicates the predominant influence of a factor that reflects the influence of the ratio of corrosive $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ gases on the development of local corrosion in formation water. It is shown that there are certain areas with maximum values of the pitting corrosion depth $V_p = 91\text{м}^{-6}$. In natural terms, this equates to a $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ ratio of about 17.2.

Key words: voltamperogram, low alloy steels, corrosion, pitting, temperature, chlorides, ratio of aggressive gases, mathematical model.

Вступ. Забезпечення стабільної і довгострокової роботи нафтового обладнання в агресивних середовищах завжди було актуальною проблемою для нафтодобувної промисловості Іраку, з одного боку, через наявність в пластовій воді підвищеного вмісту хлоридів, а також розчинених газів CO_2 і H_2S а, з другого, через облаштування більшості свердловин обсадними

колонами з низьколегованих сталей К-55, N-80 (див. табл. 1). Вивчення чинників та механізму протікання загальної і точкової корозії, викликані дією газів, як CO_2 , так і H_2S знаходить великий інтерес у дослідників, оскільки тісно пов'язане з прогнозом термінів експлуатації нафтопромислового обладнання.

Корозія обладнання на нафтових родовищах має

© А. Немах, Д. Ф. Донський, С. В. Нестеренко, 2020

складний механізм і проявляється в робочому середовищі, що містить супутні гази CO_2 і H_2S , і розчинені солі, переважно хлориди [1]. При цьому необхідно розрізняти вуглекислотну і сірководневу корозію. При змішаній корозії існує два конкуруючих між собою процеси: взаємодія вуглекислоти, або водного розчину сірководню з поверхнею низьколегованої сталі [1,2,3].

Методика проведення експерименту. Метою даної роботи є вивчення пітингової корозії вуглецевої сталі в умовах нафтопромислів Іраку. Хімічний склад досліджуваних сталей приведено в табл. №1. Склад пластової води нафтопромислів Іраку з щільністю $1,147 \text{ кг/дм}^3$ та загальною мінералізацією $201,708 \text{ г/дм}^3$ приведено в табл. №2 [4]. Експериментальні дослідження проводили на лабораторній установці, яка складається з автоклава та дозуючих пристроїв, за допомогою яких моделювали взаємний вплив різних факторів, граничні значення яких були вибрані на основі реальних умов роботи кількох свердловин іракського родовища Мішріф [5]. Глибину пітингів визначали за допомогою профілометрів. Досліджувалися отримані вольтамперограми, які характеризували швидкість протікання загальної корозії.

Зразки досліджуваних матеріалів були встановлені в найбільш агресивні середовища на промислах. Для визначення загальної корозійної стійкості в касети включали зразки вуглецевої сталі K55. Проведення гравіметричних випробувань було відповідно РТМ 26-01-68 (розробка УкрНДІхіммаш) [5]. Корозійну активність пластової води визначали потенціометричним методом, на базі потенціостата EP-20 А, автоматично керованого програмою за допомогою комп'ютера [4].

Таблиця 1 – Хімічний склад досліджуваних сталей

Марка сталі	C	S	P	Cr	Ni	Si	Mn	As
Сталь N-80	0,78	$\leq 0,03$	$\leq 0,03$	$\leq 0,25$	$\leq 0,25$	0,3	0,7	-
Сталь K55	0,52	0,04	0,035	$\leq 0,25$	$\leq 0,25$	0,27	0,60	$\leq 0,08$

Таблиця 2 – Характеристика пластової води (pH=6,09)

Катіони, мг/дм ³	$\text{K}^+ + \text{Na}^+$	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Σ
	57796	14428	3648	134	2	76009
Аніони, мг/дм ³	HCO_3^-	Cl^-	I^-	Br^-	SO_4^{2-}	Σ
	146	125351	23	160	19	125699

Вуглекислотна і сірководнева корозія в умовах нафтових родовищ характеризується відносною концентрацією кислих газів, відповідно, CO_2 та H_2S в пласті (див. табл. №3). Значна концентрація газу H_2S і в поєднанні з газом CO_2 в пласті [6-8], особливо, при відносно низьких і помірних концентраціях H_2S ($0,3 \text{ кПа} \approx 0,05 \text{ psia}$) [8], зазвичай вважається кислотою (згідно стандарту NACE MR0175 / ISO 15156). Швидкість руйнування вуглецевих сталей в системах, що містять CO_2 і $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$, дуже висока через непередбачені прояви точкової корозії, яка пов'язана з комбінованим впливом розчинених газів H_2S і CO_2 .

Таблиця 3 – Вміст розчинених агресивних газів в пластових водах деяких родовищ Іраку, %

Родовище	Вміст H_2S , %	Вміст CO_2 , %	$\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$
Азмарі	0-0,4	0,1-1,52	3,8-15,8
Мішріф	0,6-2,5	3,7-7,2	4-70

Результати та їх обговорення. Дискусії щодо проявів локальної корозії низьколегованої вуглецевої сталі при умовах експлуатації в середовищі CO_2 і H_2S , пов'язані з наступним [9,10]:

1. Недостатньо вивчені механізми локальної корозії.

2. Наявність впливу складної кінетики і складу продуктів корозії (FeCO_3 , FeS).

3. Кінетика утворення та захисні властивості сульфиду заліза.

Конкурентне осадження сульфиду і карбонату заліза на поверхні низьколегованої вуглецевої сталі є одним з важливих факторів, що впливають на швидкість корозії [11-13]. Визнано, що карбонат заліза (FeCO_3) є типовим продуктом корозії при дії CO_2 . Кристалічні структури (сульфід заліза), що утворюється в результаті корозії при дії H_2S через вплив таких чинників, як температура, pH і концентрація, є більш складним: макіновіт, пірротин, троїліт, кубічний сульфід заліза, пірит [14-17]. Багато досліджень показали, що присутність H_2S в середовищі CO_2 може прискорити або загальмувати корозію вуглецевої сталі в залежності від його парціального тиску та умов навколишнього середовища [7,18,20].

Механізм корозії на поверхні вуглецевої сталі можна визначити за співвідношенням парціальних тисків CO_2 / H_2S ($P_{\text{CO}_2} / P_{\text{H}_2\text{S}}$). За деякими оцінками [20], коли $P_{\text{CO}_2} / P_{\text{H}_2\text{S}} < 20$, H_2S визначає процес корозії; коли $P_{\text{CO}_2} / P_{\text{H}_2\text{S}}$ знаходиться між 20 і 500, процес корозії одночасно залежить від CO_2 і H_2S ; коли $P_{\text{CO}_2} / P_{\text{H}_2\text{S}} > 500$, основний вплив на процес корозії має CO_2 . За даними інших досліджень подібних систем, коли $P_{\text{CO}_2} / P_{\text{H}_2\text{S}} > 200$, CO_2 має основний вплив на швидкість і наслідки корозійного процесу [21].

Макіновіт, який суттєво зменшує корозію, може утворюватися на поверхні сталі при температурі нижче 120°C . Однак, коли $P_{\text{CO}_2} / P_{\text{H}_2\text{S}} < 200$, сульфід заліза має тенденцію осідати разом з карбонатом заліза, корозія вуглецевої сталі визначається стабільністю і захисними характеристиками сульфиду та карбонату заліза.

Слід підкреслити, що вуглецева сталь піддається локальній корозії в середовищі з парціальним тиском H_2S вище $0,02 \text{ МПа}$ [22]. У присутності високої концентрації H_2S швидкість корозії сталі може бути вищою, ніж прогнозується за допомогою моделей, які описують корозію металу під дією CO_2 [1]. H_2S може не утворювати захисні шари і каталізувати анодне розчинення металу.

Аналіз вольтамперограмм (див. рис. 1) вуглецевих сталей K55 в пластовій воді під час насичення кислих газів при температурі від $30 - 80^\circ \text{C}$ показує, що зразки сталі кородують зі швидкістю розчинення при потенціалі вільної корозії, що становить в перерахун-

ку від 0,2 г/(м² × год.) при температурі 30 °С до 9 г / (м² × год.) при температурі 80 °С. Зазначені швидкості корозії дозволяють зробити висновок про низьку корозійну стійкість даних сталей в пластовій воді нафтопромислів Іраку. Корозійні процеси на поверхні зазначених сталей протікають нерівномірно з проявами пітингової корозії [4]. Необхідно відзначити, що при наявності сірководню в пластовій воді потенціал вільної корозії зміщується в катодну область в порівнянні зі зразком без газової обробки (рис.1, а) і пов'язаний з утворенням на поверхні сталі сульфиду

заліза (рис.1, б). При певних умовах швидкості корозії визначені за даними електрохімічних методів (циклічної вольтамперометрії) добре узгоджуються зі швидкостями корозії, отриманими за допомогою гравіметричних випробувань (див.табл.№ 4). При цьому швидкість загальної корозії дещо знижується. Однак при наявності CO₂ і H₂S відмічається зсув потенціалу вільної корозії в анодну область, що підтверджує наявність процесу активування сталей, особливо, це проявляється при підвищенні температури (рис. 1, в,г,д).

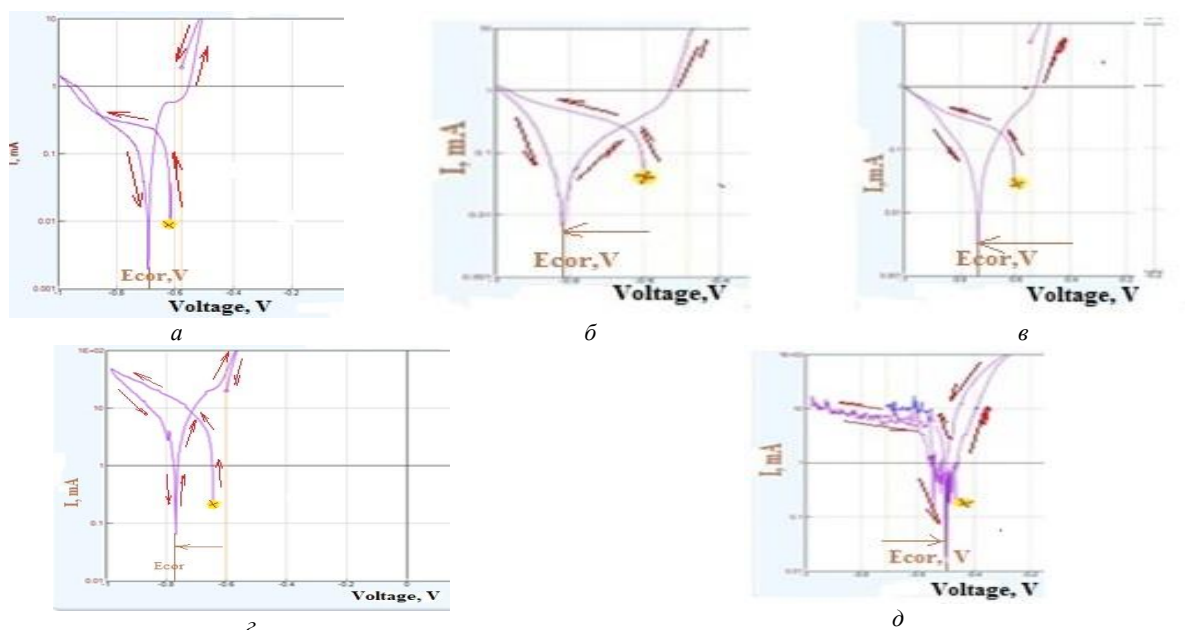


Рисунок 1– Циклічна вольтамперограма сталі K55 в пластовій воді нафтопромислу Іраку:

а – без продування при температурі 60 °С; б – під час продування H₂S (P = 0,2 атм.) при температурі 60 °С; в – під час продування CO₂ (P = 0,2 атм.) при температурі 60 °С; г – під час продування H₂S та CO₂ (P = 0,2 атм.) при температурі 80 °С; д – під час продування H₂S (P = 0,2 атм.) при температурі 80 °С; —> напрямок поляризації; X – початок поляризації; Ecor – потенціал вільної корозії, В

Таблиця 4 – Швидкість корозії досліджуваних сталей в пластовій воді одного з родовищ Іраку.

Марка сталі	Швидкість корозії (г/(м ² ×год.)) ¹							
	30 °С	60 °С	80 °С	CO ₂ 30 °С	CO ₂ 60 °С	(CO ₂ /H ₂ S) ² 60 °С	H ₂ S 60 °С	H ₂ S 80 °С
Сталь K-55	0,19	0,65	6,27	0,22	0,84	0,88	0,62	9,61
Сталь N-80	0,2	0,71	7,67	0,26	0,91	0,93	0,66	10,5

¹ Швидкість корозії визначали в автоклаві при продуванні кислих газів (p = 0,1 атм);

² Співвідношення CO₂/ H₂S дорівнює 17,2.

В ході проведення експерименту було також проаналізовано вплив різних факторів на протікання точкової корозії в даних умовах. В загальному вигляді швидкість точкової корозії є функцією факторів, які можна вважати незалежними (1) :

$$Y=f(x_1,x_2,x_3), \quad (1)$$

де Y = V_p це глибина локальної корозії для сталі K55,

м⁻⁶; x₁-x₃ відповідають факторам А, В, С (див. табл. 5). Кодування факторів проводилося для переведення натуральних значень факторів в безрозмірні величини. Це забезпечує можливість зробити порівняльну оцінку впливу різних параметрів на процес незалежно від їх розмірності, а також дозволяє побудувати стандартну ортогональну план-матрицю експерименту [23].

В якості нульового рівня факторів вибирали центр інтервалу, який відповідає середньозваженими значенням факторів, відповідних до промислових умов свердловин нафтових родовищ Іраку при існуючих технологічних режимах. Зв'язок між кодованим і натуральним виразом фактора задавався формулою:

$$x_i = \frac{X_i - X_{i0}}{\Delta X_i}, \quad (2)$$

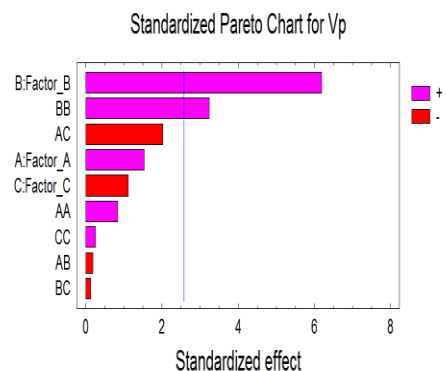
де x_i – кодований вираз i-го фактору; X_i – натуральне значення фактору; X_{i0} – значення i-го фактору на нульовому рівні; ΔX_i – інтервал варіювання i-го фактору (див. табл. 5).

Таблиця 5 – Фактори експерименту та їх рівні

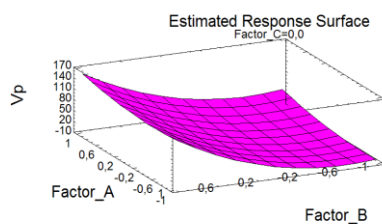
Фактор	Код фактору	Одиниця виміру	Рівні факторів		
			-1	0	+1
Температура	A	°C	30	60	90
CO ₂ /H ₂ S	B	%/%	2	40	78
Солевміст	C	г/дм ³	10	55	100

A	B	C	V _p ·М ⁻⁶
-1	-1	0	9
1	-1	0	15
-1	1	0	150
1	1	0	146
-1	0	-1	5
1	0	-1	120
-1	0	1	10
1	0	1	13
0	-1	-1	13
0	1	-1	123
0	-1	1	24
0	1	1	127
0	0	0	21
0	0	0	22
0	0	0	21

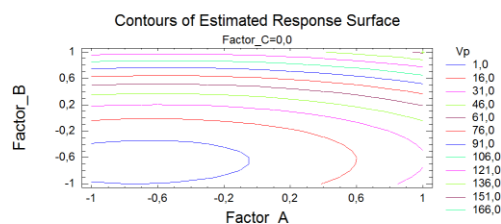
а



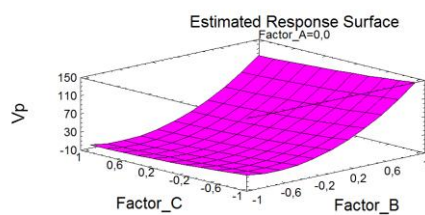
б

Рисунок 2 – Статистичний аналіз отриманої регресійної моделі
а-план-матриця експерименту; б-аналіз коефіцієнтів регресії за допомогою Парето-функції

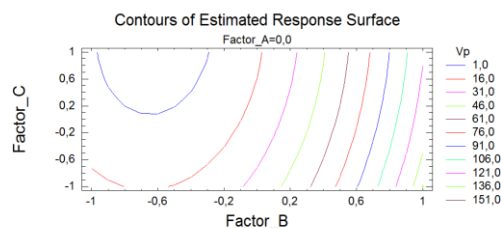
а



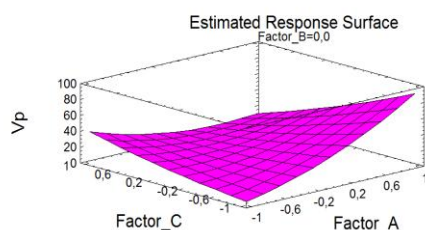
б



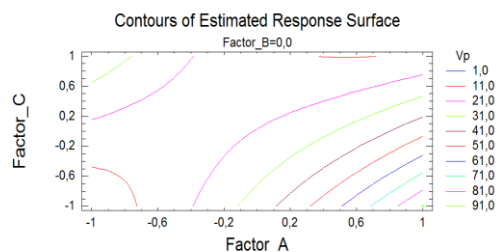
в



г



д



е

Рисунок 3 – Поверхні відгуку та ізоконтури впливу факторів на глибину пітингової корозії для регресійної моделі:
а,б – поверхня та ізоконтури впливу температури досліджу (A) та співвідношення CO₂ / H₂S (B);
в,г – поверхня та ізоконтури впливу солевмісту в пластовій воді (C) та співвідношення CO₂ / H₂S (B);
д,е – поверхня та ізоконтури впливу солевмісту в пластовій воді (C) та температури досліджу (A)

В результаті проведеного експерименту отримали рівняння регресії:

$$V_p = 21,3 + 15,0A + 60,6B - 10,9C + 12A^2 - 2,5AB - 28,0AC + 46,7B^2 - 1,8BC + 3,7C^2 \quad (3)$$

Аналіз отриманої моделі проводили за допомогою програми STATGRAFIC 5+(див. рис. 2). При цьому отриманий коефіцієнт кореляції є достатньо високим ($R\text{-squared} = 91,93$ percent).

При проведенні статистичного аналізу були побудовані поверхні відгуку та ізоконтур впливу для різних пар факторів на глибину пітингової корозії для регресійної моделі (див. рис. №3). Як видно з рис. №4 для всіх пар факторів існують певні області з максимальними значеннями показника глибини пітингової корозії $V_p = 91 \text{ м}^{-6}$. Певною критичною точкою, мабуть є та, при якій значення фактора в кодованому вигляді дорівнює $B = -0,6$.

В натуральному виразі це дорівнює співвідношенню $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{S}$ близько 17,2, що говорить про співставність отриманих результатів з результатами [20].

В цілому аналіз отриманої моделі говорить про переважний вплив фактору, який відображає вплив співвідношення агресивних газів $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{S}$ на розвиток локальної корозії в пластовій воді родовищ Іраку.

Висновки.

1. Проведений експеримент по вивченню механізму локальної корозії на поверхні сталі К-55 в пластовій воді з вмістом хлорид-іонів, а також агресивних газів CO_2 та H_2S при різному співвідношенні компонентів.

2. Отримані вольтамперограми дослідних зразків сталі К55 при різних температурах і співвідношеннях агресивних газів CO_2 та H_2S .

3. Отримано рівняння регресії глибини пітингів від визначених незалежних факторів (температура, солеміст, співвідношення $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{S}$) та проведений його статистичний аналіз. Побудовані поверхні відгуку показують переважний вплив фактору, який відображає вплив співвідношення агресивних газів на розвиток локальної корозії в пластовій воді.

4. При проведенні статистичного аналізу регресійної моделі були побудовані ізоконтур впливу для різних пар факторів на глибину пітингової корозії. Показано, що існують певні області з максимальними значеннями показника швидкості пітингової корозії $V_p = 91 \text{ м}^{-6}$. В натуральному виразі це дорівнює співвідношенню $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{S}$ близько 17,2, що говорить про співставність отриманих результатів з результатами інших досліджень [20].

References (transliterated)

1. S.N. Smith. Discussion of the history and relevance of the $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{S}$ ratio. *CORROSION*, paper no. 65, (Houston, TX : NACE International, 2011).
2. B.M. Kermani and A. Morshed. Carbon dioxide corrosion in oil and

- gas production: A compendium. *Corrosion*, 59, 08 (2003): p. 659-683.
3. J.J.Moloney, W.Y.Mok, and C.G.Gamble. Compatible corrosion and kinetic hydrate inhibitors for wet sour gas transmission lines. *CORROSION*, paper no. 350, (Atlanta, GA:NACE International, 2009).
4. A.Neamah, D.Donsky, S.Nesterenko. Vyvchennya vplyvu SO_2 i H_2S i temperatury plastovoyi vody naftovoho rodovyschcha na rozvytok pitinhovoyi korozii / Municipal economy of cities Becketova.2019.Iss.3 (149).P.58-68.
5. Konstruktsionnyye metallicheskiye materialy v khimicheskoy i neftegazovom mashinostroyenii [Text]: textbook. allowance / L. L. Tovazhnyansky [et al.]; NTU "KhPI". - Kharkov: Pidruchnik NTU "KhPI", 2012. - 212 p.
6. E. van Hunnik, B. Pots, E. Hedriksen. The Formation of Protective FeCO_3 Corrosion Product Layers in CO_2 Corrosion. *CORROSION* 1996, paper 6 (Houston, TX: NACE, 1996).
7. NACE TG 305 Proposed Standard Practice .Wet Gas Internal Corrosion Direct Assessment Methodology for Pipelines. Draft 5, August 27, 2010.
8. P. Taylor. The stereochemistry of iron sulfides- a structural rationale for the crystallization of some metastable phases from aqueous solution. *American Mineralogist*. - Vol. 65, pp.1026-1030, 1980.
9. S. N. Smith. Current Understanding of Corrosion Mechanisms Due to H_2S in Oil and gas Production Environments. *CORROSION*, 2015, paper 5485, (Houston, TX: NACE, 2015).
10. S. N. Smith, M. Joosten. Corrosion of Carbon Steel by H_2S in CO_2 Containing Oilfield Environments – 10 years Update. *CORROSION*, 2015, paper 5484, (Houston, TX: NACE, 2015).
11. A. Dugstad. Mechanism of Protective Film Formation During CO_2 Corrosion of Carbon Steel. *CORROSION*, 1998, paper 31 (Houston, TX: NACE, 1998).
12. L. Morfeo, E.M. da Costa, J.Oliveiro Andrade et al. Effect of Calcium Carbonate on Low Carbon Steel Corrosion Behavior in Saline CO_2 High Pressure Environments. *Applied Surface Science*, 359 (2015): p. 143–152.
13. S. N. Esmaeely, Y.Choi, D. Young, S. Nestic. Effect of Calcium on the Formation and Protectiveness of Iron Carbonate Layer in CO_2 Corrosion. *Materials Performance Journal*, May 2014, p. 54-59.
14. L. Smith, B. Craig. Corrosion Mechanisms and Material Performance in Environment Containing Hydrogen Sulfide and Elemental Sulfur. *SACNUC Workshop 22nd and 23rd October*, 2008, Brussels.
15. S. N. Esmaeely, Y. Choi, D. Young, S. Nestic. Effect of Calcium on the Formation and Protectiveness of Iron Carbonate Layer in CO_2 Corrosion. *Corrosion Journal*, 69, No. 9, p. 912.
16. A. K. Dunlop, H. L. Hassell, P. R. Rhodes. Fundamental Considerations in. Sweet Well Corrosion. *CORROSION*, 1983, paper 46, (Houston, TX: NACE, 1983).
17. R. Nyborg. Guidelines for prediction of CO_2 corrosion in oil and gas production systems. IFE/KR/E-2009/003, 01.Sep.2009.
18. S. N. Smith. Discussion of the History and Relevance of the $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ Ratio. *CORROSION*, 2011, paper 11065, (Houston, TX: NACE, 2011).
19. S. N. Smith, M. Joosten. Corrosion of Carbon Steel by H_2S in CO_2 Containing Oilfield Environment. *CORROSION*, 2006, paper 06115, (Houston, TX: NACE, 2006).
20. S. Smith, B. Brown, W. Sun. Corrosion at Higher H_2S . Concentrations and Moderate Temperatures. *CORROSION*, 2011, paper 11081, (Houston, TX: NACE, 2011).
21. S. N. Smith, J. L. Pacheco. Prediction of Corrosion in Slightly Sour Environments. *CORROSION*, 2002, paper 02241 (Houston, TX: NACE, 2002).
22. A. Dugstad. Mechanism of protective film formation during CO_2 corrosion of carbon steel. *CORROSION*, 1998, paper 31, (Houston, TX: NACE, 1998).
23. Biletsky V.S, Smirnov V.O. Modelyuvannya protsesiv pererobky korysnykh kopalyn: (Monograph) - Donetsk: East Publishing House, 2013.- 304 p.

Надійшло (received) 22.03.2020

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Немах Амір Мохаммед Аладжмін (Немах Амир Мохаммед Аладжмин, Ameer Neamah Mohammed Alajmeen) – аспірант, Національний технічний університет «Харківський Політехнічний Інститут», м. Харків; e-mail- ameernema30@gmail.com, Orcid code 0000-0001-5929-7847.

Донський Дмитро Федорович (Донской Дмитрий Федорович, Donsky Dmytro Fedorovich) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський Політехнічний Інститут», м. Харків; e-mail- dfdonsky@gmail.com, Orcid code 0000-0003-3546-6110 конт.тел.+380-95-810- 4536.

Нестеренко Сергій Вікторович (Нестеренко Сергей Викторович, Nesterenko Sergii Viktorovich) – кандидат технічних наук, доцент, Харківський національний університет міського господарства ім. О.М. Бекетова, м. Харків; e-mail- nester.hnamg@gmail.com. Orcid code 0000-0002-2089-6786.

*Ю. М. КРАСНОПОЛЬСКИЙ***СОЗДАНИЕ В УКРАИНЕ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ИНГРЕДИЕНТОВ, ЛЕКАРСТВЕННЫХ И ДИАГНОСТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ ЛИПИДОВ**

В Украине в течение 45 лет (1975-2020) проводились биотехнологические и бионанотехнологические исследования, направленные на получения липидных фармакологически активных ингредиентов и создание диагностических и лекарственных препаратов. Фосфолипиды и гликолипиды являются важными участниками биологических реакций. Используя технологические методы липидной химии и биотехнологии, предложены методы получения высокоочищенных фосфолипидных и ганглиозидных ингредиентов. Авторами изучены физико-химические и биологические свойства фосфолипидов и ганглиозидов. Подтверждена структура выделенных липидных веществ. Исследования биологической активности ганглиозидов, проведенные на ряде моделей, подтвердили их высокую биологическую активность: противовирусную, репаративную, иммуностимулирующую. Проведенные исследования позволили создать ряд диагностических липидных антигенов и лекарственных препаратов, производство которых реализовано в Украине и других государствах. В Украине впервые в СНГ были разработаны липосомальные формы лекарственных препаратов, проявляющие противоопухолевые, антиоксидантные, противовоспалительные, мембранопротекторные фармакологические свойства. Сфера применения биотехнологий в этой области расширяется и уже сейчас может представлять интерес для практической медицины и бизнеса. И хотя проблемы в этой области еще далеки от завершения, уже сейчас очевидно, что это направление позволит в перспективе поднять на новый уровень разработки методов для диагностики и лечения болезней человека. Необходимо отметить, что биотехнологические исследования в области липидов и липосомальных форм являются основой этого направления. Наноформы лекарственных препаратов, в частности, липосомы, могут решать вопросы придания известным активным фармакологическим ингредиентам новых уникальных свойств, что в свою очередь повышает терапевтическую эффективность. На кафедре биотехнологии, биофизики и аналитической химии НТУ «ХПИ» продолжаются исследования, направленные на получения липосомальных лекарственных препаратов на основе гидрофобных антиоксидантов.

Ключевые слова: технология, активные фармацевтические ингредиенты, антигены, фосфолипиды, ганглиозиды, липосомы.

*Ю. М. КРАСНОПОЛЬСЬКИЙ***СТВОРЕННЯ В УКРАЇНІ ТЕХНОЛОГІЙ ОДЕРЖАННЯ ФАРМАКОЛОГІЧНО АКТИВНИХ ІНГРЕДІЄНТІВ, ЛІКАРСЬКИХ ТА ДІАГНОСТИЧНИХ ПРЕПАРАТІВ НА ОСНОВІ ЛІПІДІВ**

В Україні протягом 45 років (1975-2020) проводилися біотехнологічні та біонанотехнологічні дослідження, направлені на отримання ліпідних фармакологічно активних інгредієнтів і створення діагностичних і лікарських препаратів. Фосфоліпіди і гліколіпіди є важливими учасниками біологічних реакцій. Використовуючи технологічні методи ліпідної хімії та біотехнології, запропоновані методи отримання високоочищених фосфоліпідних і гангліозидних інгредієнтів. Авторами вивчені фізико-хімічні та біологічні властивості фосфоліпідів і гангліозидів. Підтверджена структура виділених ліпідних речовин. Дослідження біологічної активності гангліозидів, проведені на ряді моделей, підтвердили їх високу біологічну активність: антивірусну, репаративну, імуностимулюючу. Проведені дослідження дозволили створити ряд діагностичних ліпідних антигенів і лікарських препаратів, виробництво яких реалізовано в Україні та інших державах. В Україні вперше в СНД були розроблені ліпосомальні форми лікарських препаратів, що проявляють протипухлинні, антиоксидантні, протизапальні, мембранопротекторні фармакологічні властивості. Сфера застосування біотехнологій в цій області розширюється і вже зараз може представляти інтерес для практичної медицини і бізнесу. І хоча проблеми в цій галузі ще далекі від завершення, вже зараз очевидно, що цей напрям дозволить в перспективі підняти на новий рівень розробки методів для діагностики і лікування хвороб людини. Необхідно відзначити, що біотехнологічні дослідження в області ліпідів і ліпосомальних форм є основою цього напрямку. Наноформи лікарських препаратів, зокрема, ліпосоми, можуть вирішувати питання надання відомим активним фармакологічним інгредієнтам нових унікальних властивостей, що в свою чергу підвищує терапевтичну ефективність. На кафедрі біотехнології, біофізики і аналітичної хімії НТУ «ХПІ» тривають дослідження, спрямовані на отримання ліпосомальних лікарських препаратів на основі гідрофобних антиоксидантів.

Ключові слова: технологія, активні фармацевтичні інгредієнти, антигени, фосфоліпіди, гангліозини, ліпосоми.

*YU. KRASNOPOLSKY***DEVELOPMENT OF TECHNOLOGIES FOR OBTAINING ACTIVE PHARMACEUTICAL INGREDIENTS, MEDICINAL AND DIAGNOSTIC PREPARATIONS BASED ON LIPIDS IN UKRAINE**

In Ukraine, for 45 years (1975-2020), biotechnological and bionanotechnological studies were conducted to obtain lipid active pharmaceutical ingredients and create diagnostic and medicinal products. Phospholipids and glycolipids are important participants in biological reactions. Methods for obtaining highly purified phospholipid and ganglioside ingredients are proposed using technological methods of lipid chemistry and biotechnology. The authors have studied physicochemical and biological properties of phospholipids and gangliosides. The structure of the isolated lipid substances was confirmed. The studies of biological activity of the gangliosides with a number of models have confirmed their high biological activity: antiviral, reparative, immunostimulating. The studies allowed for creation a number of diagnostic lipid antigens and drugs, that were implemented in production in Ukraine and other countries. For the first time in CIS in Ukraine, liposomal forms of preparations having antitumor, antioxidant, anti-inflammatory and membrane-protective pharmacological properties have been developed. The scope of biotechnology application in this field is constantly expanding and is of interest to practical medicine and business now. And while the issues in this area are still far from over, it is already obvious that this line of research will allow for raising to a new level the development of methods of diagnosis and treatment of human diseases in the future. It should be noted that biotechnological studies lipids and liposomal forms are the basis of this line of research. Nanoforms of pharmaceuticals, in particular liposomes, can solve the problem of giving new unique properties to known active pharmaceutical ingredients and

© Ю. М. Краснопольский, 2020

consequently increase therapeutic efficacy. Research on obtaining liposomal drugs based on hydrophobic antioxidants is carried out at the Department of Biotechnology, Biophysics and Analytical Chemistry, NTU "KhPI".

Keywords: technology, active pharmaceutical ingredients, antigens, phospholipids, gangliosides, liposomes.

*Памяти Учителя и Друга
академика РАН Виталия Ивановича Швеца*

В течение 45 лет в Украине проводятся работы по созданию диагностических и лекарственных препаратов на основе обширной группы природных биологически активных соединений, объединенных общим названием «фосфолипиды» (РН) [1].

Мы остановимся на нескольких аспектах проведенных работ: разработка технологий получения физиологически активных липидов и их характеристика; исследование иммунохимической активности липидов и создание липидных диагностических препаратов; исследование биологической активности фосфо и гликолипидов и создание лекарственных препаратов; разработка технологической платформы получения искусственных биологических мембран – липосом (Ls) и создание лекарственных Ls-форм препаратов.

1 Создание технологических схем получения липидных фармакологически активных ингредиентов (АФИ).

1.1 Разработка технологий получения РН.

Уникальность строения природных РН, в молекулах которых одновременно находятся гидрофобные и полярные фрагменты, предопределяет их незаменимую роль во многих важнейших биологических процессах. В качестве компонентов клеточных мембран РН распространены во всех типах живых организмов. В качестве примеров прикладного использования фундаментальных данных о биологической роли РН далее приводятся сведения о создании и внедрении РН субстанций [2-4].

Первоочередной задачей явилось получение ряда РН субстанций [5]. Работы проводились с 1975 года. В настоящее время существует два подхода решения проблем доступности этих соединений. Во-первых, химический или биотехнологический (ферментативный) синтезы и сочетание этих методов. Во-вторых, выделение РН фракций и их смесей из природного сырья с использованием биотехнологических приемов. Нами использован второй путь – получение РН решается выделением их из природных объектов с использованием биотехнологических приемов. В 1977–1994 г.г. на Харьковском предприятии «Биолек» реализованы промышленные методы выделения большинства РН и гликолипидов: яичного фосфатидилхолина (ЕРС); дифосфатидилглицерина (DPG) из сердечной мышцы крупного рогатого скота (КРС) и клеток дрожжей; фосфатидилинозитолов (РНИ) из пекарских дрожжей и микобактерий; фосфатидилсерина (PHS); фосфатидилэтаноламина (PHEA); сфингомиелина (SM) из мозга КРС; лизофосфатидилхолина (LPC), фосфатидилглицерина (PHG), фосфатидной кислоты (РНА) и ряда других.

В качестве сырья для производства РН использовали: ткани животных, растений, биомассу бактерий и дрожжей. Нами показано, что серьезной проблемой

при выборе источника сырья является гомогенность РН и их жирнокислотного состава. Ряд природных сырьевых источников не отличаются стандартностью жирнокислотного и липидного состава, что требует особого похода к очистке липидов и их стандартизации. Эти факторы должны учитываться при сертификации промышленных партий РН. Были сформулированы требования к каждой стадии технологического процесса получения как смесей РН, так и индивидуальных соединений – предложены несколько принципиальных подходов для получения РН:

1 – обогащение РН смеси можно проводить путем переосаждения отдельных компонентов в виде солей, например, при выделении DPG использовали его осаждение в виде бариевой соли, а при выделении РС использовали его способность образовывать аддукты с ионами кадмия. Этот прием позволяет обогатить РН смесь РС до 95% без использования хроматографических методов. Очистка DPG позволяет получить продукт 90% чистоты;

2 – впервые предложено получать анионные РН за счет использования адсорбента, позволяющего сочетать элементы аффинной и ионообменной хроматографии. Определена система растворителей для элюирования липидов. Использование аминсорбентов (например, кремнеземные носители с аминокислотными группами (аминосилосорбент 350/80)) позволило разделить семейство РНИ мозга на моноРНИ, диРНИ и триРНИ высокой степени чистоты. Необходимо отметить, что применение аминсорбентов позволило получать высокоочищенные РН (РНИ, DPHG, PHG и др.) из природных источников. Так, из пекарских дрожжей получали моноРНИ, а из сердечной мышцы КРС выделяли DPG с чистотой не менее 98% и 95%, соответственно. Преимуществом этого метода является возможность крупномасштабного производства РН. Кроме того, данная схема предусматривает совмещенное производство нескольких РН [6-9];

3 – предложены методы выделения, объединяющие методы экстракции и хроматографии, из мозга КРС: PHEA, PHS, SM [10-13];

4 – для получения РН с индивидуальным набором жирнокислотных остатков на первой стадии мягким щелочным гидролизом удаляют жирнокислотные остатки, затем проводят реакцирование ангидридом или хлорангидридом нужной кислоты. Замену холинного остатка на глицерин, серин, инозит проводят с использованием препарата фосфолипазы D. РНА получена из ЕРС путем гидролиза фосфолипазой D (количество примесей других РН не превышает 5,0%). LPC получен из ЕРС путем гидролиза фосфолипазой A₂ (количество примесей РН не превышает 3,0%).

Изучены физико-химические свойства полученных РН. Наличие характерных функциональных групп в РН было доказано с помощью ИК- и ПМР-спектроскопии [14]. Были также определены углы оптического вращения и проведено изучение методом

ТСХ в различных системах растворителей. Проведено изучение жирнокислотного состава РН в различных положениях. Определены продукты окисления липидов. РН не содержали токсических и пирогенных продуктов.

Хорошо известно, что ряд производных РН являются важными участниками биологических реакций. Выделение этих соединений из природных источников весьма затруднительно. Более перспективным представляется полусинтетический подход к получению РН соединений на основе доступного природного ЕРС либо путем химического синтеза, либо при помощи ферментативных реакций с использованием фосфолипаз. На ключевых стадиях нами использовались ферменты РН метаболизма – фосфолипазы А₂, D и C. Так, был получен 1,2-диацил-sn-глицерин с использованием иммобилизованной фосфолипазы C из *Bacillus cereus*. При использовании фосфолипазы А₂ получены лизоРН. Одним из важнейших компонентов агрегации тромбоцитов человека является фактор активации тромбоцитов (FAT). Для его получения использовали РН-фракцию из сердца КРС, не содержащую анионных РН. Суммарную фракцию РН гидрировали в присутствии катализатора платины в среде органического растворителя, деацилировали образующийся продукт в среде органического растворителя метанольным раствором щелочи и полученный алкилРС ацетилировали уксусным ангидридом [15]. В тесте агрегации тромбоцитов подтверждена активность FAT, которая не уступает природному соединению. Структура, выделенного РН подтверждена методами ИК-спектроскопии и ТСХ в присутствии стандарта. Во всех системах полученный препарат FAT мигрирует в соответствии с известной хроматографической подвижностью. Выделены также РН фракции из природных источников, обладающие эмульгирующей и стабилизирующей активностью в биологически активных эмульсиях (БАЭ).

Все предложенные препараты по качественным характеристикам находились на уровне РН известных мировых производителей, таких как «Sigma», «Lipoid» и др. Изучено влияние на биологическую активность РН строения молекулы и заряда, степени насыщенности жирнокислотных остатков и продуктов перекисного окисления РН и других факторов. Исследования были направлены на получение продуктов, соответствующих следующим требованиям: высокая степень очистки от балластных компонентов, возможность их использования в составе лекарственных средств, стабильность в процессе хранения и стандартность, высокий выход [16-19].

1.2 Разработка технологий получения ганглиозидов.

После рассмотрения методов выделения РН необходимо остановиться еще на одной группе физиологически активных липидов – гликолипидах, в частности, ганглиозидах (G). G локализуются, в основном, на поверхности мембран клеток и играют важную роль в межклеточных взаимодействиях, в том числе, и в иммунологических процессах. Известно, что в опу-

холевой клетке нарушен обмен G, некоторые могут использоваться в качестве маркеров (GD₂, GD₃, GM₃) и антигенов опухолей человека и животных. Установлено, что G являются высокоэффективными антигенами для получения моноклональных антител. Известно, что G играют важную роль в процессах клеточной дифференцировки, рецепции некоторых гормонов, бактериальных токсинов. G могут использоваться как основа для получения диагностических систем и лекарственных форм [20, 21]. Для изучения биологической активности G было необходимо разработать лабораторные и промышленные технологии их выделения. С использованием различных методов очистки, включая хроматографические, нами были получены высокоочищенные фракции G: мозга КРС (идентифицированы GM₂, GT_{1b}, GM₁, GD_{1a}, GD_{1b}) и селезенки (GT_{1b}, GM₁, GD_{1a}, GD_{1b}). Из эритроцитов лошади получен G – GM₃-NeuGc, из которого путем химической модификации был получен G – GM₃-NeuAc [22-24]. Впервые установлено, что в состав олигосахаридной части GM₃-(GM₃-NeuGc) из эритроцитов лошади входит остаток N-гликолилнейраминной кислоты, а церамид содержит, в основном, сфингозин 20:1 и жирную кислоту 24:0. [25]. Вероятно структура определяет фармакологическую активность экзогенного G. Полученные нами индивидуальные G были исследованы на различных биологических моделях:

1. При частичной гепатозектомии у крыс обнаружено, что G – GM₃ из эритроцитов лошади усиливает пролиферацию гепатоцитов при индуцированном гепатите, причем, способность GM₃ увеличивать включение [3H]тимидина в ДНК не зависела от типа остатка нейраминной кислоты: NeuNAc или NeuNGc. Введение крысам с частичной гепатозектомией GM₃-NeuGc приводило к двукратному увеличению специфической радиоактивности ДНК по сравнению с контролем. Влияние GM₃ было специфичным, т.к. суммарные G мозга КРС, содержащие GM₁, GD_{1a}, GD_{1b}, GT_{1b}, GQ, демонстрировали отсутствие влияния на пролиферацию клеток, а липиды эритроцитов, из которых был удален GM₃, не влияли на пролиферативную активность клеток [26, 27].

2. Исследована специфичность взаимодействия столбнячного токсина с индивидуальными G. При исследовании G со степенью чистоты не менее 95,0%: GT_{1b}, GM₁, GD_{1a}, GD_{1b}, GM₃ установлено, что наиболее специфичным рецептором для токсина является GT_{1b}. Обнаружена более высокая константа связывания токсина с этим G. Предложен метод аффинной хроматографии с использованием в качестве лиганда GT_{1b}, что позволило повысить концентрацию токсина в 100-150 раз, а количество белка снижено в 180-220 раз [28,29]. Метод был внесен в технологический регламент получения очищенного концентрированного столбнячного анатоксина.

3. Исследовано влияние G и РН на чувствительность опухолевых клеток к цитостатическому и мембранотоксическому действию селезеночных эффекторов. Клетки-мишени (КМ) обрабатывали раствором G и РН-Ls. Обработка КМ РНЕА вызывала повышение

их чувствительности в мембранотоксическом тесте при концентрации липида 200 и 20 мкг/мл. При этих же концентрациях наблюдалось повышение чувствительности опухолевых клеток и в цитостатических тестах. DPG и EPC как в мембранотоксическом, так и в цитостатическом тесте не повышали чувствительности КМ к селезеночным эффекторам. Обработка КМ препаратами мозговых G приводила к выраженному снижению их чувствительности к спленоцитам. Использование комбинации «EPC – мозговые G» приводило к резкому повышению чувствительности КМ по отношению к клеткам эффекторам. Этот эффект зависел от дозы G. Комбинация PHEA – G мозга повышали чувствительность КМ к спленоцитам в мембранотоксическом тесте в меньшей степени, чем комбинация EPC – G мозга. В цитотоксическом тесте повышение чувствительности КМ при использовании комбинации PHEA – G было менее выражено, чем при использовании одного PHEA [30]. Установлено, что один EPC, введенный в мембрану опухолевой КМ, не влияет на её чувствительность к цитотоксическому и мембранотоксическому действию селезеночных эффекторов, а смесь G мозга снижает чувствительность КМ. Впервые показано, что введение в мембрану КМ EPC и смеси мозговых G существенно повышает чувствительность КМ к цитотоксическому и мембранотоксическому действию селезеночных эффекторов. G мозга понижают, а тимусные – повышают чувствительность опухолевой клетки к мембранотоксическому действию селезеночных эффекторов. Повышение чувствительности в основном обусловлено введением в мембрану ненасыщенных жирных кислот и отчасти различием в строении полярных головок G. Можно предположить, что в настоящей работе повышение чувствительности опухолевой клетки к цитотоксическому и мембранотоксическому действию селезеночных эффекторов также связано в основном с изменением её мембраны под влиянием ненасыщенных жирных кислот EPC и что существенным условием воздействия эффекторов КМ являются свойства углеводных головок G мозга, встроенных в мембрану КМ.

4. На модели инфекции, вызванной вирусом бешенства CVS, на мышах было изучено ингибирование активности G [31]. G выделяли из мозга, селезенки и эритроцитов КРС. Ингибирование вируса суммарной фракцией G мозга существенно усиливает выживаемость животных. Так, при низких значениях LD_{50} (от 50 до 100) мыши не погибали при концентрации 20-30 мкг на одну мышь, в то время как для ингибирования вируса с активностью до 7000 LD_{50} необходимо было увеличение концентрации G до 75 мкг на мышь. Животных выдерживали в течение 1-2 месяцев после заражения смесью вируса и G. Мыши, которым вводили только вирус, погибали на 6-8 сутки. G селезенки и эритроцитов, взятые в тех же пропорциях, что и мозговые не дают сколько-нибудь существенного защитного действия. Летальность при различных значениях LD_{50} составляет от 80 до 100%. Таким образом, нами продемонстрирована высокая антивирусная активность G мозга КРС.

5. На модели гриппозной инфекции изучена роль G в противовирусной активности. Известно, что некоторые препараты липидной природы способны активизировать *in vitro* и *in vivo* пролиферацию лимфоцитов, синтез интерлейкина и образование поливалентных киллеров. Поскольку в защите против вирусных инфекций ведущую роль играют клеточные механизмы иммунитета, исследовано действие липидных иммуномодуляторов на развитие и течение экспериментальной гриппозной пневмонии.

Опыты поставлены на мышах линии BALB/c, которых заражали интраназально рекомбинантным штаммом R₉₄, полученным в результате скрещивания лабораторного штамма A/PR8/34 с эпидемическим вирусом гриппа А (Филиппины 2/82), циркулирующим среди больных людей. Рекомбинант R₉₄ имел антигенные свойства эпидемического вируса, обладая при этом способностью вызывать гибель белых мышей от генерализованной инфекции после введения в дозе Ig 3,5 LD_{50} . На 3-5, 6-8 и 9-10 сутки после заражения животным вводили внутривенно, подкожно и комбинировано смеси полисialogанглиозидов (GT и GQ), выделенных нами из мозга *Raja clavata*, (1-3 мкг/мышь) и EPC (2-6 мкг/мышь). Одной группе вводили только EPC (6 или 10 мкг/мышь). GT и GQ содержали насыщенные моноеновые жирные кислоты, а в препарате PC ненасыщенные полиеновые жирные кислоты. Показано, что введение мышам в фазе развивавшейся гриппозной пневмонии липидных иммуномодуляторов предупреждало гибель 85% животных при заражающей дозе вируса 10 LD_{50} и 30% животных при дозе вируса 100 LD_{50} . Подкожное введение препарата было столь эффективным, как и комбинированное. Макроскопически у контрольных мышей, павших после заражения наблюдалась двухсторонняя тотальная геморрагическая пневмония. У мышей, выживших после введения препарата и умерщвленных на 21 сутки после заражения, в легких определялись отдельные массивные очаги геморрагической пневмонии. На 51 день легкие практически восстановили свой нормальный вид [32]. Таким образом, в экспериментах на мышах BALB/c при гриппозной пневмонии средней тяжести, а также при тяжелой форме пневмонии, вызванной вирусом гриппа, удалось добиться предупреждения гибели и выздоровления животных, несмотря на обширность поражения легочной ткани. Можно полагать, что в процессе выздоровления участвовали специфические иммунологические механизмы, о чем свидетельствует иммунологическая память, сохранившаяся в течение 2 месяцев после первичного заражения и последующего введения препарата подопытным животным.

Исследования биологической активности G, проведенные на других моделях, также подтвердили их высокую биологическую активность [33-35].

1.3 Разработка технологии получения РН – эмульгаторов БАЭ, содержащих ПФОС.

При использовании БАЭ, в частности, эмульсий на основе перфторорганических соединений (ПФОС) в качестве газопереносящей среды возможен непосредственный контакт наночастиц эмульсии с различ-

ными биологическими структурами и в первую очередь с белками и липидами плазмы или непосредственно с клеточными мембранами. Первичным этапом взаимодействия эмульсии ПФОС с биологическими структурами является их взаимное связывание, приводящее к изменению свойств и уменьшению концентрации. По-видимому, развитая поверхность эмульсии ПФОС способна связывать разнообразные соединения, однако наибольший интерес имеет адсорбция белков и фосфолипидов в силу их поверхностно-активных свойств и высокой концентрации в плазме. Учитывая способность БАЭ связывать большие количества РН при их относительно низкой концентрации (около 1,5 мг/мл РН в плазме) становится очевидным, что эмульсия ПФОС попадая в кровь, выведет из русла значительные количества РН, изменив при этом сложные пути липидного обмена. Более того, известно, что отсутствие РН в кровезамещающей эмульсии ПФОС сопровождается выведением из русла крови до 75% тромбоцитов с ингибированием агрегационной способности оставшихся и повреждением ткани легких.

Перечисленные нежелательные эффекты легко предотвратить, вводя в кровезамещающую эмульсию РН, которые в количественном и качественном отношении тождественны РН, адсорбированным на поверхности эмульсии ПФОС в эксперименте. Нами проведены исследования направленные на получение липидного компонента для эмульсии ПФОС. Разработчиками была предложена схема определения оптимального состава РН смеси: проведение кровезамещения животным эмульсией ПФОС без РН; отделение эмульсии и связанных с ней РН крови; выделение РН из эмульсии ПФОС; определение состава РН, связанных с эмульсией ПФОС; подбор смеси РН в процессе её выделения из различных природных источников; приготовление эмульсии ПФОС с различными РН; биологический контроль установленной РН смеси; Разработка методов контроля и стандартизации РН компонента.

Первоочередной задачей было определение оптимального состава липидной смеси, которая обладает высокой эмульгирующей активностью и стабильностью. С этой целью нами получены высокоочищенные и минимально окисленные липидные соединения. Из липидов составляли липидные смеси в разных соотношениях и концентрациях, которые испытывали в составе биологически активных эмульсий. В работе были использованы аналоги липидов, входящих в состав биологических мембран человека и находящиеся в плазме крови: ЕРС, РНЕА, (мозг КРС и эритроциты), РНІ (мозг КРС, пекарские дрожжи), SHM, PHS (мозг КРС), LPC (получен из ЕРС), Chol (мозг КРС).

Установлено, что оптимальный состав для эмульсии ПФОС представлен 60% РС, 20% РНЕА и 20% Chol. В данную смесь добавляли от 0,5% до 2,5% SHM, PHS, LPC. Присутствие в смеси указанных РН компонентов не изменяла свойств эмульсий [36-38]. Наиболее адекватной для целей приготовления «искусственной крови» на основе эмульсии ПФОС ока-

залась указанная смесь РН. Использование её в количестве 0,2% (2 мг/мл) как компонента при приготовлении эмульсии ПФОС положительно сказывалось на состоянии животных после кровезамещения. Не наблюдалось уменьшения уровня РН в плазме. Разработанная технология получения липидного компонента указанного состава. Полученный продукт представляет собой раствор, который содержит 18-21% РНЕА, 47-55% ЕРС, 15-18% Chol, 6-8% SHM 2-4% LPC, 1-2% нейтральных липидов [39-41]. В этой смеси в незначительных количествах присутствует LPC, влияние которого на эффективность применения не установлена. Эмульсию липидов готовили путем диспергирования 5% липидов в 0,9% растворе натрия хлорида при высоком давлении до частиц с размером от 140 до 200 нм. Полученная БАЭ апиrogenна и нетоксична, что позволило использовать её в составе эмульсий ПФОС.

Проведено изучение влияния на биологическую активность РН строения молекулы и ее заряда, степени ненасыщенности жирнокислотных остатков и продуктов перекисного окисления РН и других факторов. На основе полученных данных, разработана технология получения РН эмульгатора, который обеспечивает стабильность БАЭ и не вызывает побочных действий при внутривенном введении. Изучены физико-химические и медико-биологические свойства разработанного липидного эмульгатора. Предложена схема для удаления из липидного эмульгатора водорастворимых примесей и эндотоксинов [39-41].

2 Иммунохимическая активность липидов. Создание антигенов для диагностики *in vitro*.

После создания в Украине технологий получения РН субстанций и необходимостью организации производства высокоспецифичных и чувствительных антигенов (Ag) для диагностики инфекционных заболеваний, в частности сифилиса, начата разработка Ag на основе иммунохимически активных РН.

Хорошо известно, что при ряде инфекционных заболеваний и патологических состояний обнаруживаются противоллипидные антитела (Ig). Ig к РН встречаются у больных сифилисом, хроническими гепатитами С и В, туберкулезом, лейшманиозом, лептоспирозом и другими инфекциями [42]. Обнаружены Ig к РС, РНЕА, PHS, PHG, DPHG, РНІ. Есть сведения о Ig к РН у человека при аутоиммунных заболеваниях: антиРН синдроме, действие которого направлено против основных РН клеточных мембран и естественно против собственных клеток и тканей организма. Первоначально мы приступили к разработке липидных Ag для диагностики сифилиса. Для этого проведено изучение РН состава различных трепонем, что связано с тем, что именно при трепонемозах возникают противоллипидные Ig. Из трепонем были выделены различные фракции липидов и изучены их иммунохимические свойства. В ходе анализа результатов иммунохимической реакции, используемой для серодиагностики сифилиса, всегда возникает вопрос: почему антитела против DPG появляются у больных сифилисом или другими трепонемозами? Это, может быть, обусловлено структурой мембраны трепонемы, кото-

рая содержит DPG, PHEA, SPM, PC, Chol, PHS, нейтральные липиды, в то время как PC и Chol отсутствуют у большинства микроорганизмов. Вполне вероятно, что именно наличие в мембране трепонемы – DPG, PC и Chol вызывает у больных появление противоллипидных антител, специфичных к DPG. По-видимому, липидный Ag можно считать специфичным при диагностике сифилиса, т.к. по своей специфичности эти Ag не уступают белковым, полученным из тканевой или культуральной трепонемы. Для определения оптимального состава Ag нами были использованы, полученные в препаративных количествах DPG, PHEA, SPM, PC, Chol, PHS, из которых получали смеси различных липидов. Определение проводили в известной реакции преципитации с сыворотками больных сифилисом. Установлено, что высокой активностью обладал Ag, состоящий из DPG, PH и Chol, выделенные из природных источников. С помощью методов ПМР, [^{31}P]ЯМР, дифференциальной сканирующей калориметрии, электронной микроскопии изучена структура Ag и установлено, что препарат представляет собой многослойные везикулы, состоящие из большого числа бислоевых PH мембран с максимальным количеством DPG на поверхности бислоя при весовом соотношении последнего и PC от 1:9 до 1:6. Это стало одной из основных предпосылок конструирования высокоспецифичных и чувствительных Ag для диагностики сифилиса. Нарушение бислоевых структур Ag под действием PHEA, LPC, продуктов перекисного окисления липидов, как следует из спектров [^{31}P]ЯМР, приводит к появлению участков с гексагональной структурой, что в свою очередь вызывает неспецифические реакции при диагностике сифилиса. Показано, что DPG входит в состав частиц Ag в виде доменов, по-видимому, играющих роль Ag детерминант в структуре антигена, что сближает его с биологическими мембранами, в составе которых найден DPG, чаще всего располагающийся в виде доменов. На основании полученных данных созданы высокоспецифичные и чувствительные Ag для диагностики сифилиса, заменившие все существовавшие в Украине для этой цели липидные Ag. В настоящее время Ag указанного состава и структуры (кардиолипидные Ag – к/Ag) выпускаются и используются в Украине и России. Для осуществления их выпуска в промышленном масштабе использованы ранее разработанные способы получения PH. Предложенная структура к/ Ag представлена PC бислоевыми мембранами, в бислое которых располагается DPG. Для придания структуре «жесткости» в состав мембраны вводили Chol.

Применение к/Ag для диагностики сифилиса является не единственным примером диагностики различных заболеваний с помощью липидных антигенов Ag. Нами был изучен состав PH микобактерий туберкулеза штаммов: T-3480 и Dt/st (PHEA (26,0-35,7%), PHG (3,3-5,0%), PHI (13,0-15,5%), манноPHI (15,5-20,%), DPG (15,8-17,8%), неидентифицированные PH (7,0-9,6%) [43, 44]. Ag фракции микобактерий идентифицированы как PHI и манноPHI с высокой иммунохимической активностью. В состав Ag нами были

введены PC и Chol в установленных соотношениях. Показано, что манноPHI не дают перекрестных реакций с Ig против PHI, что вероятно свидетельствует о связи Ag активности с остатками маннозы, в то время как для PHI и других представителей PH – PHG, DRHG – антигенную активность связывают с частью молекулы PH, включающую фосфатидильный остаток с $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{OH})$ -группировкой, присоединенной по метиленовой группе к фосфату. С помощью метода [^{31}P]ЯМР, дифференциальной сканирующей калориметрии, электронной микроскопии изучена структура антигена и показано, что Ag представляет собой многослойные везикулы, состоящие из большого числа бислоевых PH мембран с максимальным количеством манноPHI на поверхности бислоя при весовом соотношении последнего и PC 1:1. Введение Chol между молекулами PH придает всей липидной структуре значительную «жесткость», а также увеличивает размеры липидной структуры. Как видно из полученных данных эта структура очень близка к структуре к/Ag. Впервые нами показано, что PH-Ag микобактерий проявляет активность в реакциях *in vivo* на животных, предварительно сенсибилизированных культурой микобактерий [45-49]. Также изучена Ag активность липидов гоноккока (PG, PHEA, DPG, а также ряд неидентифицированных PH) [50]. Обнаружено, что липидный Ag, выделенный из гоноккока в смеси с Chol (соотношение липидов и Chol – 1:3), выявляет Ig в крови больных различными формами гонореи. Вводимый в Ag PC практически лишает его активности. Вероятно, PC вызывает изменение структуры AG, при этом уменьшается количество Ag детерминант иммунохимически активных липидов (PG, DPG) на поверхности Ag.

На примере к/Ag изучено влияние жирнокислотного состава и степени окисленности PH на структуру мембраны. Для изучения влияния жирнокислотного состава PH на иммунохимическую активность Ag были выделены DPG и PC из разных источников. Указанные PH определяют высокие иммунохимические свойства Ag для диагностики сифилиса. DPG трепонемы и дрожжевых клеток в основном представлены насыщенными жирными кислотами. В них присутствуют $\text{C}_{14:0}$, $\text{C}_{16:0}$, $\text{C}_{16:1}$, в то время как в препарате из сердечной мышцы большая часть жирных кислот представлена $\text{C}_{18:2}$. Ag изучали в указанных реакциях с сыворотками больных различными формами сифилиса и сыворотками здоровых людей, преимущественно доноров. Различий в иммунохимической активности DPG, выделенных из сердечной мышцы, трепонемы и дрожжевых клеток, не обнаружено. Ag отличались высокой специфичностью и чувствительностью. По-видимому, степень насыщенности жирных кислот не определяет иммунохимической активности в реакциях. Вероятно, для серодиагностики сифилиса в составе Ag можно использовать DPG, выделенный из любого указанного источника. Ag, состоящий из дрожжевого PC и DPG из трех указанных источников, в реакциях с комплементом отличался низкой иммунохимической активностью. В реакции преципитации такие Ag оказались вообще не-

пригодными, в них образовывались крупные конгломераты, которые легко было принять за комплекс Ag – Ig, учитываемый в этой реакции как положительный результат. Установлено, что PC с насыщенными связями в жирных кислотах образует отличные от бислоя структуры. Последнее приводит к нарушению взаимодействия DPG с поверхностью мембраны, а это в свою очередь значительно снижает иммунохимическую активность Ag [51]. В липидных Ag, используемых для массовой серодиагностики сифилиса, можно использовать DPG разной степени насыщенности. PC, являющийся обязательным компонентом Ag, должен содержать в основном ненасыщенные жирные кислоты. Оптимальным является использование DPG сердечной мышцы крупного рогатого скота и EPC, полученных в промышленных масштабах [52]. Впервые установлено, что увеличение степени окисленности Ag ухудшает его иммунохимические свойства. Кроме того, степень окисленности DPG влияет на иммунохимическую активность Ag меньше, чем степень окисленности PC. Это может быть связано с тем, что липидный Ag проявляет высокие иммунохимические свойства только при бислойной упаковке РН, а нарушение такой упаковки приводит к неспецифическим результатам. Так как PC в смеси РН составляет 83-90%, то, вероятно, именно этот РН обеспечивает в большей степени бислойную упаковку Ag. Проведены исследования иммунохимических свойств липидов [42, 53, 54]. К сожалению, несмотря на активность липидных антигенов в медицинскую практику вошел только к/Ag для диагностики сифилиса.

3. Создание липосомальных форм лекарственных препаратов.

Создание Ls систем является перспективным направлением фармацевтической технологии [55-58]. Применение Ls в качестве носителей лекарственных веществ позволяет повысить селективность их действия и снизить токсичность [59-62] при лечении злокачественных образований и внутриклеточных инфекций, когда оптимизация биораспределения сильнодействующих препаратов является решающим фактором для повышения их результативности и улучшения качества жизни пациента.

Наши многолетние исследования направлены на создание разноплановых Ls препаратов, исследование их фармакологических и физико-химических свойств, возможность клинического использования [63-69].

Ls обладают рядом преимуществ: пролонгируют действие введенного в организм АФИ; изменяют фармакокинетику АФИ, существенно повышая их фармакологическую эффективность; защищают лекарственные вещества от деградации; защищают здоровые клетки от токсического действия лекарственных препаратов; способны увеличивать биодоступность АФИ. Необходимо также отметить высокую эффективность Ls при использовании их в качестве адъювантов составе вакцин [60]. Значительное количество Ls препаратов представлено цитостатиками [60]. Высокая токсичность противоопухолевых препаратов лимитирует их применение в клинике и требует создания оригинальных форм доставки, которые

способны снизить токсическое влияние на организм человека. Одним из способов снижения токсичности является Ls форма противоопухолевых препаратов.

Показано, что эффективность использования Ls определяется их способностью оптимизировать фармакокинетику и биораспределение АФИ [60]. Возможность контролируемого применения лекарственных веществ предопределяет перспективность Ls препаратов. Важным преимуществом использования Ls является гибкость технологий их создания, позволяющая варьировать свойствами носителей лекарственных препаратов в зависимости от характера и локализации очага патологии.

В настоящее время существует четыре основных технологии получения Ls: 1) Ls технология Stealth; 2) технология непигелированных Ls; 3) технология DeroFoam; 4) технология термочувствительных Ls.

На мировом фармацевтическом рынке присутствует 45 Ls препаратов, причем 5 из них реализованы с нашим участием [60], которые с 1989 по 2007 г.г. (таблица 1) выпускаются на Харьковском предприятии «Биолек». Они конкурентны с зарубежными образцами, но, к сожалению, эти препараты представлены только на украинском рынке. Так, был сконструирован и внедрен первый отечественный Ls препарат антигипоксического действия – «Липин»; противоопухолевый препарат «Липодокс» – Ls форма доксорубина гидрохлорида (Dox); гепатопротектор – Ls форма препарата Антраль – «Лиолив»; Ls форма биофлавоноида кверцетина (Quer) – «Липофлаво», используемый в офтальмологии (глазные капли) и в кардиологии (инъекции) [70-75]. С 2010 по 2019 г.г. были предложены технологии получения Ls форм: иринотекана гидрохлорида (Ir) [76], цитохрома C [77-82], доцетаксела (Doc) [83, 84], рифабутина [85], которые находятся на разных стадиях продвижения и использования в практической медицине и др. Кафедра биотехнологии, биофизики и аналитической химии НТУ «ХПИ» занимается созданием Ls препаратов. С 2008 г по 2020 на кафедре были разработаны технологии получения Ls форм липофильных антиоксидантов (коэнзима Q10 и куркумина (Cur), канд. фарм. н. Шахмаев А.Е., аспирант Пилипенко Д.М.) с использованием метода липидной пленки [86-91]. Необходимо отметить, что во всех разработанных препаратах в качестве мембранообразующего РН использован EPC, полученный по разработанной нами технологии. Разработанные технологические схемы были апробированы на фармацевтических предприятиях Украины. Все предложенные препараты получены по технологии непигелированных Ls. Следует упомянуть «Аминофосфатид», представляющий дисперсию, состоящую из сульфолипидов спинного мозга КРС. Было обнаружено, что эти Ls предотвращают комплемент-зависимый гемолиз [92-95]. Дальнейшие исследования на модельных системах открыли, что фармакофором является гидрофобный скелет с двумя отрицательными зарядами на расстоянии около 1,4 нм [96].

В ходе работ по созданию лекарственных Ls препаратов был накоплен значительный опыт по их разработке и промышленному производству. Данные

об эффективности и безопасности Ls препаратов, полученные на лабораторном уровне, часто не поддаются воспроизводству в условиях промышленного производства. Это в значительной степени объясняется тем, что физико-химические свойства Ls, полученных в малом масштабе, не воспроизводятся в условиях промышленного получения. Хотя размеры и электрический заряд Ls измеряются и достаточно четко указываются в методах, в большинстве разработок по получению Ls однородность липидных компонентов, экспозиция биохимически важных функциональных

групп на наружной поверхности Ls, фиксированная толщина водного слоя, число липидных бислоев и т.д. зависит от масштаба производства. Кроме того, свойства Ls во многом определяются присутствием в них Chol, жирнокислотным составом PH, наличием тех или иных доменов липидов в структуре мембраны. Стабильность Ls в значительной степени зависит от режимов замораживания и лиофилизации, жирнокислотного состава PH (должны быть минимально окислены по двойным связям), размера и заряда Ls.

Таблица 1 – Характеристика предложенных липосомальных лекарственных форм

Название препарата и способ введения	Назначение препарата	Состав	Метод получения	Стадия реализации
Липин, инъекционный, в/в	Кардиология и пульмонология	EPC, лактоза	I	Зарегистрирован в Украине 1991 г.
Липодокс, инъекционный, в/в	Онкология	Dox, EPC, Chol, лактоза	II	Зарегистрирован в Украине 1994 г.
Липолив, инъекционный, в/в	Гепатопротектор	Антраль, EPC, лактоза	I	Зарегистрирован в Украине 2003 г.
Липофлавор, инъекционный, в/в	Кардиология	Quer, EPC, лактоза	I	Зарегистрирован в Украине 2006 г.
Липофлавор, глазные капли	Офтальмология	Quer, EPC, лактоза	I	Зарегистрирован в Украине 2007 г.
Цитохром С, инъекционный, в/в; глазные капли	Кардиология, офтальмология	Цитохром С, EPC, DPHG, лактоза	III	Доклинические и клинические исследования
Ириноткан, инъекционный, в/в	Онкология	Ir, EPC, Chol, лактоза	II	Доклинические и клинические исследования
Рифампицин, инъекционный, в/в	Лечение туберкулезной инфекции	Рифампицин, SPE, лактоза	I	Доклинические и клинические исследования
Доцетаксел, инъекционный, в/в	Онкология	Dox, EPC, DPG, лактоза	I	Доклинические и клинические исследования

* I – гидратация липидной пленки, гомогенизация высокого давления; II – гидратация липидной пленки, гомогенизация высокого давления, метод химического градиента; III – гидратация липидной пленки, гомогенизация высокого давления, химическая связь.

4. Технологические аспекты получения липосом. Нами предложена технологическая платформа получения Ls лекарственных препаратов различной направленности [97-102].

Получение Ls проводят при растворении PH в водном растворителе. При этом образуются структуры, похожие на «капусту», – крупные многослойные везикулы (lager multilammellar vesicle), достигающие размера нескольких микрон (как это было показано нами при разработке к/Ag для диагностики сифилиса). Полученные многослойные везикулы путем обработки экструзией превращаются в малые однослойные везикулы (small unilammellar vesicle) – Ls, образованные единственным бислоем, с размером от 30 нм до 200 нм.

Предложенная схема получения Ls препаратов сводится к следующим стадиям:

– **получение липидной пленки**, содержащей липофильный АФИ (при температуре 37-43 °С в и при упаривании раствора в вакууме);

– **получение многослойных везикул** (эмульгирование пленки в соответствующем буферном растворе; при получении везикул необходимо учитывать ряд факторов: температуру, величину pH и ионную силу буфера, концентрацию липидов, соотношение липидов и АФИ, физико-химические свойства, используемых

компонентов);

– **получение Ls** по одному из известных методов (экструзия, ультразвуковая обработка, инъекция и др.). **Экструзия** является одним из наиболее используемых методов получения Ls. Данный процесс осуществляется в гомогенизаторах высокого давления, в результате происходит разрушение крупных мицелл при пропускании липидной эмульсии под высоким давлением через специальный клапан при температуре выше фазового перехода PH, используемых в составе Ls. Преимуществом этого метода является стандартность состава Ls, высокая производительность метода, минимальное окисление и гидролиз PH, сохранность АФИ, стабильность Ls. Существенное значение имеет наличие стандартного промышленного оборудования для работ под высоким давлением и получение препарата в асептических условиях в закрытом режиме, при этом в ходе процесса возможен контроль значений температуры и давления. Технология с использованием экструзии позволяет получить Ls стандартного состава, представленные частицами с размером 30-200 нм как до лиофилизации, так и после лиофилизации. Количество циклов экструзии является критичным, поскольку нами установлено, что в ходе работ нередко увеличение цикличности или давления приводит к нестабильности Ls, увеличению их

размеров или слиянию. Контроль процесса экструзии необходимо оценивать по размеру Ls, и при увеличении этого параметра процесс прекращают. При получении Ls препаратов использовалось давление от 500 до 1500 атм в зависимости от состава Ls. Конкретное значение величины давления должно устанавливаться в каждом конкретном случае с учетом использования липидного состава, химической структуры АФИ, величины рН, заряда и т.д. Важным фактором является введение криопротекторов в состав препаратов. Определяющее значение при этом имеют химическая структура криопротектора, его концентрация, форма введения и момент введения в процессе экструзии, т.е. при каком уже присутствующем в препарате размере Ls производить его добавление, т.к. некоторые протекторы углеводной природы (например, лактоза или трегалоза) могут на первом этапе привести к нежелательному изменению размера Ls и снизить включение в них АФИ. При этом особое внимание нужно уделять достижению необходимого размера Ls и исключению их агрегации;

– **включение АФИ в Ls** может реализоваться несколькими методами:

1) образованием липидной пленки с включением в неё липофильной АФИ с последующей гидратацией в водной среде;

2) гидратация липидной пленки водным или буферным раствором, содержащим АФИ;

3) методом химического градиента ионов, который включает получение липидной пленки и её гидратацию буферным раствором, содержащим компоненты, реагирующие путем обмена ионов или комплексообразования с АФИ. После получения Ls внешний буфер заменяют на нейтральный. При добавлении АФИ к таким Ls, он за счет диффузии проходит во внутренне пространство наночастиц через РН мембрану и связывается с компонентами внутреннего буфера. После связывания внутри Ls, активное вещество теряет способность выходить во внешний буфер, тем самым, смещая равновесие «вещество внутри Ls ↔ вещество снаружи Ls» в сторону инкапсулированной формы;

4) использование АФИ, который может взаимодействовать с компонентами мембраны Ls с образованием комплекса за счет образования химической связи между компонентом бислоя Ls и АФИ (табл.1); В качестве примера приводим метод получения Ls формы иринотекана гидрохлорида с градиентом рН (рис 1). В качестве мембраны Ls использовали ЕРС и Chol в установленных соотношениях и концентрациях. Липидную пленку гидратировали буферным раствором с рН около 2,0. Ls получали методом экструзии. Были получены Ls с размерами около 150 нм. Затем внешний кислый буфер заменяли на нейтральный фосфатный буфер. Замена наружного буфера проводится методом ультрафильтрации. Определяющими условиями при проведении процесса являются: температура, объемы раствора для промывания и нейтрального буфера, ионная сила растворов. При добавлении к таким Ls – водного раствора Ig в концентрации от 1 до 5 мг/мл, цитостатик за счет диффузии

проходит во внутренне пространство Ls через Chol-РС мембрану и связывается с компонентами внутреннего буфера. После связывания внутри Ls, Ig теряет способность «возвращения» во внешний буфер, тем самым, смещая равновесие «Ig внутри Ls ↔ Ig снаружи Ls» в сторону инкапсулированной формы. Определяющими при включении субстанции в Ls являются: температура и величина рН проведения процесса, ионная сила и время взаимодействия компонентов и ряд других факторов [103-106]. С целью стабилизации продукта его подвергают лиофилизации в присутствии криопротектора. В качестве криопротекторов исследовали растворы лактозы или трегалозы в различных концентрациях – от 3 до 8%. Включение Ig в Ls составляет от 85 до 95% (до лиофилизации) и 80-85% после лиофилизации.

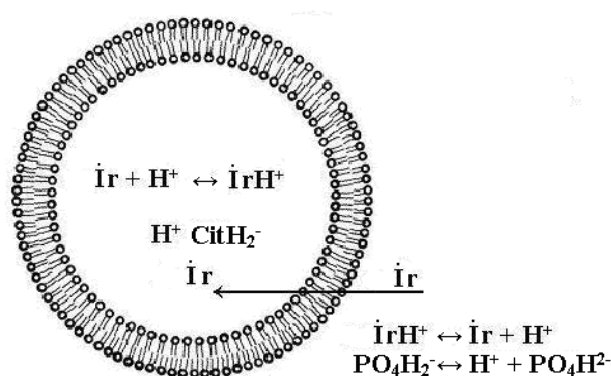


Рисунок 1 – Схема процесса инкапсуляции Ig в Ls при создании «градиента рН» на липидной мембране

– **отделение не включенного в липосомы АФИ** (методами диафильтрации, ультрафильтрации, гель-хроматографии и др.);

– **осветляющая и стерилизующая фильтрация** (через каскад мембранных фильтров от 1,2 мкм до 0,22 мкм);

– **разлив препарата в емкости; замораживание, лиофилизация, герметизация препарата в атмосфере инертного газа.** Проведение процесса лиофилизации определяется рядом факторов: величиной и зарядом Ls, РН составом и физико-химическими свойствами вводимого в них вещества, структурой бислоя и другими факторами. Вследствие этого, режим лиофилизации необходимо определять для каждого предлагаемого препарата;

– **контроль Ls препарата.** При изучении качественных показателей Ls препаратов (как в процессе изготовления, так и готового препарата) мы исходили из определения трех групп показателей:

I – показатели, характеризующие свойства АФИ препарата (Дос, антраля, Queg, амфотерицина В, Дос, коэнзима Q10, Cиг и др.), вспомогательных веществ: липидов (РС, DPG, Chol и др.), криопротекторов и стабилизаторов (лактоза, трегалоза, витамин Е и др.);

II – показатели качества, характеризующие готовую форму препарата (стерильность, величина рН, аномальная токсичность, пирогенность (эндотоксины));

III – показатели, характеризующие свойства Ls (включение АФИ, размер, zeta-потенциал Ls и др.). Испытания должны затрагивать те свойства продукта, которые подвержены изменениям при хранении и могут влиять на качество готового препарата, причем методы количественного определения должны позволять характеризовать стабильность. Особое внимание необходимо уделять профилю новых продуктов, образующихся при деградации (разложении) компонентов препарата. В этом случае новые продукты разложения необходимо квалифицировать. Так, например, должны быть идентифицированы и указаны граничные количества образующихся примесей, например, для РС (LPH или свободные жирные кислоты), для Дос (агликоны или другие продукты разложения). Испытания должны указать на те свойства, которые подвержены изменению при технологии получения препаратов или при их хранении и могут влиять на качество Ls препаратов, их эффективность и безопасность применения. Важным вопросом является разработка метода определения количества включенного в Ls лекарственного средства, причем такие определения должны проводиться как в процессе изготовления Ls их лиофилизации, так и при хранении препарата в течение срока его годности. Этот вопрос должен решаться для каждого вида Ls непосредственно исследователем, при этом валидация является обязательным условием его использования. Предложены основные принципы стандартизации и контроля Ls лекарственных средств [107, 108].

В Украине накоплен значительный объем данных об эффективности Ls лекарственных препаратов: Ls форма ЕРС «Липин» используется в пульмонологии, кардиологии, акушерстве, стоматологии и других направлениях медицины [109-117], Ls форма Дос – «Липодокс» используется при лечении опухолевых заболеваний: лимфогранулематоза, неходжкинских лимфом [118-123]; Ls формы Антраля – «Лиолив» – гепатопротектор [124-126]; Ls форма Quer – «Липофлавон» используется в офтальмологии и кардиологии [127-134].

Сфера применения бионанотехнологий в этой области расширяется и уже сейчас может представлять интерес для практической медицины и бизнеса. И хотя проблемы в этой области еще далеки от завершенных, уже сейчас очевидно, что это направление позволит в перспективе поднять на новый уровень разработки методов для диагностики и лечения болезней человека, и при этом необходимо отметить, что биотехнологические исследования в области фосфолипидов и липосомальных форм являются основой этого направления [60, 135].

В заключение необходимо отметить, что представленные данные получены за период с 1975 по 2020 г.г. несколькими группами ученых и специалистов-технологов: группа сотрудников ЗАО «Биолек»: д. фарм. наук., проф. Сенников Г.А. (1938-1991) д. фарм. н. Краснопольский Ю.М., Гольбец И.И. (1930-1991), Темиров Ю.П., к. хим. н. Орлова Г.Л., Пинчук А.Н., Мезин И.А., Мензеева Р.Ф., Иванова Н.Н., Прохоров В.В., Кацай А.Л., д. фарм. н. Стадниченко

А.В. и др.; группа д. биол. н., проф., академик АМН Украины Стефанова А.В. (1950-2007), д. хим. н. Григорьева А.С., канд. хим. н. Конахович Н.Ф., д. ф. н. Соловьев А.И., д. фарм. н. Хромов А.С. и др.; группа д. хим. н., проф. академик РАН Швеца В.И. (1936-2019), д. хим. н., проф. Каплун А.П., Степанов А.Е., Василенко И.А., к. хим. н., доц. Сорокоумова Г.М. и др.

Список литературы

1. Швеца В.И., Северин Е.С., Кубатиев А.А. и др. Фундаментальные и прикладные исследования в области липидологии. *НБИКС-Наука. Технология*. 2018. Т. 2, № 5. С. 107-120.
2. Швеца В.И., Краснопольский Ю.М. Липиды в лекарственных препаратах. *Хим.-фарм. ж.* 1987. № 1. С. 17-26.
3. Швеца В.И., Краснопольский Ю.М. Липиды в лекарственных препаратах. *Вестник АМН СССР*. 1990. № 6. С. 19-28.
4. Швеца В.И., Краснопольский Ю.М., Степанов А.Е. Биотехнологические направления в создании лекарственных и диагностических препаратов липидной природы. *Вопр. мед. химии*. 1997. Т. 43, № 5. С. 416-424.
5. Степанов А.Е., Краснопольский Ю.М., Швеца В.И. *Физиологически активные липиды*. М.: Наука. 1991. 136 с.
6. Межова И.В., Швеца В.И., Клящицкий Б.А. и др. Авт. свидетельство СССР. № 1284981. *Способ выделения анионных фосфолипидов*. 1987.
7. Клящицкий Б.А., Межова И.В., Старкова Э.П., Краснопольский Ю.М., Новый хроматографический метод препаративного выделения фосфатидилинозита и других анионных фосфолипидов. *Антибиотики и химиотерапия*. 1988. Т. 33, № 6. С. 429-431.
8. Клящицкий Б.А., Межова И.В., Старкова Э.П. и др. Препаративное выделение анионных фосфолипидов из природных источников с использованием хроматографии на адсорбентах, содержащих первичные аминогруппы. *Биотехнология*. 1989. Т.5, № 1. С. 27-36.
9. Klyashchitsky B.A., Mezova I.V., Krasnopol'sky Yu. M., Shvets V.I. Preparative isolation of Polyphosphoinositides and other Anionic phospholipids from Natural Sources Using Chromatography on Adsorbents Containing Primary Amino Groups. *Biotechnology and applied Biochemistry*. 1991. V. 14. P. 180-192.
10. Межова И.В., Швеца В.И., Клящицкий Б.А. и др. Авт. свидетельство СССР. № 1284981. *Способ выделения анионных фосфолипидов*. 1987.
11. Мензеева Г.К., Мензеев Р.Ф., Сенников Г.А. и др. Авт. свидетельство СССР. № 1615915. *Способ получения фосфатидилэтаноламина*. 1990.
12. Мензеева Г.К., Мензеев Р.Ф., Темиров Ю.П. и др. Авт. свидетельство СССР. № 1558215. *Способ получения фосфатидилсерина*. 1988.
13. Пинчук А.Н., Швеца В.И., Сенников Г.А., Краснопольский Ю.М. Авт. свидетельство СССР. № 1624741. *Способ получения сфингомиелина*. 1988.
14. Краснопольский Ю.М. *Исследование роли липидов и белков в иммунохимических реакциях: авт. дис. на соиск. уч. канд. хим. н.* Москва, 1981. 23 с.
15. Куликов В.И., Костромина Л.Ю., Иванова Н.Н., Краснопольский Ю.М. Авт. свидетельство СССР. № 1483900. *Способ получения фактора активации тромбоцитов*. 1989.
16. Василенко И. А., Краснопольский Ю.М., Сенников Г.А., Швеца В.И. Проблемы и перспективы производства фосфолипидов. *Хим.-фарм. ж.* 1998. Т.32, № 5. С. 9-15.
17. Швеца В. И., Сенников Г.А., Гольбец И.И. та ін. Одержання очищеного лецитину. *Фармац. ж.* 1977. № 4. С.79-81.
18. Мезин И.А., Мензеев Р.Ф., Мензеева Г.К. и др. Комплексное препаративное получение липидных препаратов из мозговой ткани. *Биол. мемб.* 1992. Т. 9, № 3. С. 301-307.
19. Mezin I.A., Menzeleeva G.K., Menzeleev R.F. et al. Complex Preparative isolation of lipids from bovine brain. *Biol. Membr.* 1992. V. 6. N 3. P. 395-406.
20. Краснопольский Ю.М., Сенников И.Г., Мензеев Р.Ф., Швеца В.И. Гангліозиди у складі лікарських засобів. *Фармац. ж.* 1992. № 1. С. 49-55.
21. Дудниченко А.С., Мензеев Р.Ф., Краснопольский Ю.М. Гангліозиди як опухолеві антигени. *Експерим. онкологія*. 1994.

- № 16. С. 297-304.
22. Menzelev R.F., Krasnopol'skiy Yu.M., Zvonkova E.N., Svetz V.I. Preparative separations of ganglioside GM3 by high-performance liquid chromatography. *J. of Chromatography*. 1994. V. 678. P. 183-187.
 23. Мензелев Р.Ф., Мензелева Г.К., Теміров Ю.П. и др. Патент № 2065306 РФ. *Способ получения ганглиозида GM3*. 1993.
 24. Мензелев Р.Ф., Мензелева Г.К., Теміров Ю.П. и др. Патент № 2371 України. *Способ одержання гангліозида GM3*. 1994.
 25. Мензелев Р.Ф., Смирнова Г.П., Чекарева Н.В. и др. Ганглиозид GM3 из эритроцитов лошади: структура и влияние на пролиферацию клеток. *Биоорганическая химия*. 1993. Т. 19, № 8. С. 817-824.
 26. Божков А.И., Краснопол'sкий Ю.М., Асадова М.К. и др. Влияние экзогенных липидов на функциональную активность печени при экспериментальном гепатите. *Вопр. мед. химии*. 1993, № 1. С. 41-43.
 27. Мензелев Р.Ф., Смирнова Г.П., Чекарева Н.В. и др. Ганглиозид GM3 из эритроцитов лошади: структура и влияние на пролиферацию клеток. *Биоорганическая химия*. 1993. Т. 19, № 8. С. 817-824.
 28. Мезин И.А., Мензелев Р.Ф., Мензелева Г.К. и др. Авт. свидетельство СССР. № 1647960. *Способ получения ганглиозидов*. 1991.
 29. Мезин И.А., Мензелев Р.Ф., Звонкова Е.Н. и др. Очистка столбчатого токсина аффинной хроматографией на обращено-фазовых сорбентах с адсорбированными ганглиозидами. *Биотехнология*. 1992. № 4. С. 22-25.
 30. Богдашин И.В., Шве́ц В.И., Краснопол'sкий Ю.М., Фукс Б.Б. Исследование действия некоторых ганглиозидов и фосфолипидов на чувствительность опухолевых клеток к цитостатическому и мембранотоксическому действию селезеночных эффекторов. *Бюл. эксперим. биол. и мед.* 1985. Т. 50, № 8. С. 237-239.
 31. Краснопол'sкий Ю.М., Шве́ц В.И. Исследования действия некоторых ганглиозидов на резистентность мышей к вирусу бешенства. *Бюл. эксперим. биол. и мед.* 1987. № 12. С. 698-699.
 32. Константинова И.В., Подчерняева Р.Я., Шве́ц В.И. и др. Эффект липидных иммуномодуляторов/ганглиозидов и фосфолипидов при экспериментальной гриппозной инфекции у мышей. *Клеточные основы противоопухолевой иммунитеты. Гибридомы. Тезисы докл. Всесоюзного симпозиума М.*, 1985. С. 40-42.
 33. Shifman M.I., Shulyak L.I., Krasnopol'skiy Y.M. The effect of gangliosides upon recovery of function of aspartate/glutamatergic synapses in striatum after lesion of rat sensorimotor cortex. *2nd international symposium – Transplantation and Regeneration in Central Nervous system, Czechoslovakia*, 1989. P. 86.
 34. Дудниченко А.С., Мензелев Р.Ф., Краснопол'sкий Ю.М. Ганглиозиды как опухолевые антигены. *Эксперим. онкология*. 1994. № 16. С. 297-304.
 35. Мензелев Р.Ф., Божков А.И., Звонкова Е.Н. и др. Усиление пролиферации клеток печени ганглиозидом GM3. *Бюл. эксперим. биол. и мед.* 1995. № 4. С. 427-430.
 36. Сенников Г.А., Теміров Ю.П., Гольбец И.И. и др. Липиды – эмульгаторы биологически активных эмульсий. *Фторуглеродные газопереносящие среды*. Пушино, 1984. С. 115-119.
 37. Теміров Ю.П., Краснопол'sкий Ю.М., Сенніков Г.А. та ін. Ліпіди – емульгатори біологічно активних емульсій. *Фармацевт. ж.* 1984. № 6. С. 42-45.
 38. Теміров Ю.П., Краснопол'sкий Ю.М., Сенніков Г.А. та ін. Ліпіди – емульгатори біологічно активних емульсій. *Фармацевт. ж.* 1985. № 4. С. 59-61.
 39. Хлябич Г.Н., Сенников Г.А., Теміров Ю.П. и др. Авт. свидетельство СССР. № 1062923. *Способ получения фосфолипидов*. 1983.
 40. Сенников Г.А., Краснопол'sкий Ю.М., Орлова Г.Л. и др. Авт. свидетельство СССР. № 1497807. *Способ получения фосфолипидов*. 1989.
 41. Оксинайд О.Э., Захаров В.А., Сидяров Д.П. и др. Патент № 2026072 РФ. *Средство для стимуляции репаративных процессов*. 1995.
 42. Шве́ц В.И., Краснопол'sкий Ю.М. Основные направления иммунохимии липидов. *Укр. биохим. ж.* 1984. Т. 56, № 3. С. 254-263.
 43. Краснопол'sкий Ю.М., Гольбец И.И., Сенников Г.А. и др. Антигенная активность фосфолипидов микобактерий. *Пробл. тубер.* 1985. № 11. С. 55-58.
 44. Краснопол'sкий Ю.М., Гольбец И.И., Орлова Г.Л. и др. Авт. свидетельство № 1218523 СССР. *Способ получения антигена из микобактерий*. 1985.
 45. Гольбец И.И., Краснопол'sкий Ю.М., Орлова Г.Л. и др. О химическом составе производственных липидных кардиолипидных антигенов. *Химия и технология органических производств. Межевззовский сборник*. 1977. Т. 7, № 2. С. 24-26.
 46. Сенников Г.А., Гольбец И.И., Краснопол'sкий Ю.М., Орлова Г.Л. Хімічні критерії в оцінці якості кардіоліпінного антигену, що використовується у серодіагностиці сифілісу. *Фармацевт. ж.* 1977. № 3. С. 57-60.
 47. Сенников Г.А., Шве́ц В.И., Резникова Л.С. и др. Изучение оптимального состава кардиолипидного антигена для серодиагностики сифилиса. *Вест. дерматол. и венерол.* 1978. № 7. С. 48-52.
 48. Василенко И.А., Чупин В.В., Краснопол'sкий Ю.М. и др. Взаимосвязь структуры и свойств кардиолипидного антигена. *Хим-фарм. ж.* 1981. Т. 15, № 2. С. 14-18.
 49. Краснопол'sкий Ю.М., Орлова Г.Л., Гольбец И.И. и др. Конструирование липидных диагностических препаратов. *Хим-фарм. ж.* 1983. Т. 17, № 4. С. 401-410.
 50. Краснопол'sкий Ю.М., Гольбец И.И., Сенников Г.А., Шве́ц В.И. Липидный состав гонокка Нейссера. *Вест. дерматол. и венерол.* 1982. № 12. С. 36-38.
 51. Краснопол'sкий Ю.М., Гольбец И.И., Орлова Г.Л. и др. Влияние жирнокислотного состава и степени окисленности липидов на иммунохимическую активность кардиолипидных антигенов. *Вест. дерматол. и венерол.* 1986. № 8. С. 51-56.
 52. Шве́ц В.И., Краснопол'sкий Ю.М., Степанов А.Е. Биотехнологические направления в создании лекарственных и диагностических препаратов липидной природы. *Вопр. мед. химии*. 1997. Т. 43, № 5. С. 416-424.
 53. Краснопол'sкий Ю.М., Орлова Г.Л., Гольбец И.И. и др. К вопросу об иммуногенности липидов. *Химия и технология органических производств. Межевззовский сборник*. 1979. Т. 9, № 2. С. 80-85.
 54. Краснопол'sкий Ю.М., Гольбец И.И., Сенников Г.А., Шве́ц В.И. Иммунохимия липидов. *Хим-фарм. ж.* 1981. Т. 15, № 7, С. 13-25.
 55. Bubake U., Doppalapudi S., Kommineni N., Khan W. Liposomal Formulation in clinical use: An updated Review. *Pharmaceutics*. 2017. V.9, № 2. P. 12-26.
 56. Eldem T., Eldem B. Ocular drug, Gene and Cellular Delivery Systems and Advanced Therapy Medicinal Products. *Turk J. ophthalmol.* 2018. V. 48. P. 132-141.
 57. Dubald M., Bourgeois S., Andrieu V., Fessi H. Ophthalmic Drug Delivery Systems for Antibiotherapy A Review. *Pharmaceutics*. 2018. V. 10, № 1. P. 10-41.
 58. Krasnopol'skii Yu.M., Grigor'eva A.S., Katsai A.G. et al. Technologies and perspectives of liposomal Drug Application in clinical practice. *Rossiiskie Nanotekhnologii*. 2017. V. 12, № 7-8. P. 449-458.
 59. Краснопол'sкий Ю.М., Дудниченко А.С., Шве́ц В.И. *Фармацевтическая биотехнология: Бионанотехнология в фармации и медицине*. Х.: НТУ «ХПИ», 2011. 227 с.
 60. Шве́ц В.И., Краснопол'sкий Ю.М., Сорокоумова Г.М. *Липосомальные формы лекарственных препаратов: технологические особенности получения и применение в клинике*. М.: Ремедиум, 2016. 200 с.
 61. Стадниченко А.В., Дудниченко А.С., Краснопол'sкий Ю.М. *Липосомальные противоопухолевые препараты*. Х.: «Мадрид», 2018. 256 с.
 62. Пилипенко Д.М., Звягинцева О.В., Краснопол'sкий Ю.М. *Нанобиотехнологические формы гидрофобных антиоксидантов: научные основы получения, фармакологические и терапевтические свойства: в монографии «Актуальные проблемы биотехнологии и биоинженерии»* Х.: «Мадрид», 2019. С. 9-72.
 63. Краснопол'sкий Ю.М. У истоков нового направления фармакологии – липосомофармакологии. В кн. *Олександр Стефанов, Людмила, яка виправдала покликання*. К.: «Авиценна», 2010. С. 82-84.
 64. Krasnopol'skii Y.M., Balabanyan V.Y., Shobolov D.L., Shvets V.I. Prospective clinical Applications of Nanosized Drugs. *Russian J. of General Chemistry*. 2013. V. 83, № 12. P. 2524-2540.
 65. Shvets V.I., Kaplun A.P., Krasnopol'skiy Yu.M. et al. From Liposomes of the 1970s to 21st Century Nanobiotechnology.

- Nanotechnologies in Russia*. 2008. V.3, № 11-12. P. 643-655.
66. Каплун А.П., Ле Банг Шон, Краснополяский Ю.М., Шве́ц В.И. Липосомы и другие наночастицы как средство доставки лекарственных веществ. *Вопр. мед. химии*. 1999. Т. 45, № 1. С. 3-12.
 67. Grigoryeva G.S., Stefanov A.V., Konakhoych N.F., et al. Physical-chemical grounds of the membrane tropic factors in mechanism of the liposomal medicines action. *International liposome society "Progress in drug and vaccine delivery"* London, 2005. P. 50-54.
 68. Grigoryeva G.S., Stefanov A.V., Konakhoych N.F., Krasnopolsky M., Pasechnikova N.V. Liposomal formulation for application on ophthalmology. *International liposome society "Progress in drug and vaccine delivery"* London, 2006. P. 38-39.
 69. Шве́ц В.И., Сорокоумова Г.М., Лютик А.И. и др. Научная школа академика В.И. Шве́ца. Бионанофармацевтические технологии инновационных лекарственных препаратов направленного действия и подготовка кадров. *Тонкие хим. технол.* 2017. Т. 12, № 6. С. 5-31.
 70. Григор'єва А.С., Ко́нахович Н.Ф., Стефанов А.В. и др. Патент № 46528 України. *Спосіб отримання ліпосомального гепатопротекторного засобу*. 2005.
 71. Стефанов А.В., Теміров Ю.П., Краснополяский Ю.М. Патент № 5654 України. *Спосіб одержання ліпосомального препарату*. 1994.
 72. Григор'єва А.С., Ко́нахович Н.Ф., Стефанов А.В. и др. Патент № 46528 України. *Спосіб отримання ліпосомального гепатопротекторного засобу*. 2005.
 73. Григор'єва Г.С., Краснополяский Ю.М., Ко́нахович Н.Ф., Пасечникова Н.В. Патент № 111762 України. *Спосіб отримання фармакологічно активного ліпосомального засобу, що містить кверцетин*. 2016.
 74. Шоболов Д.Л., Краснополяский Ю.М., Ульянов А.М. и др. Евразийский патент № 021352 *Способ получения липосомальной формы кверцетина*. 2015.
 75. Дудниченко А.С., Теміров Ю.П., Шве́ц В.И., Краснополяский М. Патент № 64591 України. *Спосіб одержання ліпосомальної форми протистулінного антибіотика*. 2006.
 76. Шоболов Д.Л., Краснополяский Ю.М., Ульянов А.М. и др. Евразийский патент № 023179. *Способ получения липосомальной формы иринотекана*. 2016.
 77. Григор'єва Г.С., Кацай О.Г., Краснополяский Ю.М., та ін. Патент № 118583 України. *Спосіб отримання фармакологічно активної ліпосомальної композиції, що містить цитохром С, та ліпосомальна композиція, отримана таким способом*. 2019.
 78. Шоболов Д.Л., Краснополяский Ю.М., Ульянов А.М. и др. Евразийский патент № 022183. *Способ получения липосомальной формы Цитохрома С*. 2015.
 79. Katsai O., Ruban O., Krasnopolsky Y. "Quality-by-Design" approach to the development of a dosage form the liposomal delivery system of cytochrome C. *Pharmakeftiki*. 2018. Т. 30, № 1. P. 76-87.
 80. Katsai O.G., Ruban O.A., Krasnopolsky Y.M. Preparation and in-vivo evaluation of cytochrome C-containing liposomes. *Pharmazie. An International J. of Pharmaceutical Sciences*. 2017. V. 72, № 12. P. 736-740.
 81. Кацай О.Г., Рубан О.А., Краснополяский Ю.М. Влияние состава липосом на степень инкапсуляции и размер частиц при создании липосомальной формы цитохрома С. *Scientific J. ScienceRise: Pharmaceutical Science*. 2017. Т. 4, № 8. С. 32-36.
 82. Пилипенко Д., Кацай А.Г., Прохоров В.В. и др. Исследования антиаритмической активности липосомальной формы цитохрома С. *Scientific J. ScienceRise: Pharmaceutical Science*. 2017. Т. 3, № 7. С. 54-57.
 83. Krasnopolsky Y.M., Dudnichenko A.S. Experimental study of liposomal docetaxel incorporation and stability. *Experimental Oncology*. 2017. V. 39, № 2. P. 121-123.
 84. Шоболов Д.Л., Краснополяский Ю.М., Ульянов А.М. и др. Евразийский патент № 022182. *Способ получения липосомальной формы доцетаксела*. 2015.
 85. Шоболов Д.Л., Краснополяский Ю.М., Ульянов А.М. и др. Евразийский патент № 023080. *Способ получения ингаляционной липосомальной формы рифабутина*. 2016.
 86. Shakhmaiev A.E., Gorbach T.V., Bobritskaya L.A., Krasnopolsky Yu.M. Preparation and cardioprotective effect analysis of liposomal coenzyme Q10. *The Pharma Innovation J.* 2015 V. 4, № 9. P. 22-26.
 87. Шахмаев А.Е., Волчик И.В., Краснополяский Ю.М. Изучение фармакологической активности препарата, содержащего гидрофобные биологически активные компоненты. *Укр. биофарм. ж.* 2013. № 4. С. 40-44.
 88. Шахмаев А.Е., Горбач Т.В., Волчик И. В., Краснополяский Ю.М. Створення ліпосомальної форми гідрофобного антиоксиданту убіхінону. *Фармаком*. 2014. № 3. С. 27-35.
 89. Shakhmaiev A.E., Gorbach T.V., Bobritskaya L.A., Krasnopolsky Yu.M. Preparation and cardioprotective effect analysis of liposomal coenzyme Q10. *The Pharma Innovation J.* 2015. V. 4, № 9. P. 22-26.
 90. Pylypenko D.M., Gorbach T.V., Katsai O.G. et al. A Study of Oxidative Stress Markers when Using the Liposomal Antioxidant Complex. *Pharmakeftiki*. 2019. V. 31, № 1. P. 40-47.
 91. Pylypenko D., Prochorov V., Dudnichenko O., Krasnopolsky Y. Nanobiotechnological obtaininig of liposomal forms of antioxidant preparations based on bioflavonoide. *Scientific J. ScienceRise: Pharmaceutical Science*. 2019. Т. 6, № 22. P. 11-15.
 92. Иванова Н.Н., Краснополяский Ю.М., Сенников Г.А., Шве́ц В.И. Изучение оптимального состава фосфолипидной смеси, обладающей антигемолитической активностью. *Вопр. мед. химии*. 1984. Т. 30, № 2. С. 71-74.
 93. Иванова Н.Н., Краснополяский Ю.М., Сенников Г.А. Антигемолитическая активность липосом. В сб. «Липосомы, применение в биологии и медицине». Наука, 1985. С. 73-77.
 94. Каплун А.П. Бурделев О.О., Иванова Н.Н. и др. Ингибирование комплемент-зависимого гемолиза липосомами, содержащими цереброзидсульфат. *Биоорг. хим.* 2000. Т. 26, № 1. С. 68-77.
 95. Ivanova N.N., Kaplun A.P., Krasnopolsky Yu.M. et al. The inhibition of complement-dependent hemolysis by liposomes. *Fifth international conference. Liposome advances*. 2001. P. 102.
 96. Kaplun A.P., Ivanova N.N., Krasnopolsky Yu.M. et al Hard charged liposomes ingibit complement induced haemolysis. *The 24-th International Symposium on Controlled Release of Bioactive Materials procudign*. Stockholm, 1997. P. 757-758.
 97. Краснополяский Ю.М., Степанов А.Е., Шве́ц В.И. Технологические аспекты получения липосомальных препаратов в условиях GMP. *Биофармац. ж.* 2009. Т. 1, № 3. С. 18-29.
 98. Краснополяский Ю.М., Степанов А.Е., Шве́ц В.И. Липидная технологическая платформа для создания новых лекарственных форм и транспорта фармацевтических субстанций. *Биофармац. ж.* 2011. Т. 3, № 2. С. 10-18.
 99. Shvets V.I., Kaplun A.P., Krasnopolsky Yu.M. et al From Liposomes of the 1970s to 21st Century Nanobiotechnology. *Nanotechnologies in Russia*. 2008. V.3, № 11-12. P. 643-655.
 100. Краснополяский Ю.М., Шве́ц В.И. Технологические принципы получения липосомальных лекарственных препаратов и их применение в клинике. *Нанотехнол. и охрана здоровья* 2013. Т. 5, № 2(15). С. 10-18.
 101. Yu.M. Krasnopolskii, A.S. Grigor'eva, A.G. Katsai et al. Technologies and perspectives of liposomal Drug Application in clinical practice. *Rossiiskie Nanotekhnologii*. 2017. V. 12, № 7-8. P. 449-458.
 102. Лескова Г.Ф., Краснополяский Ю.М., Крижановский Г.М., Шве́ц В.И. Лечебное действие липосом при геморрагическом шоке (экспериментальное исследование). *Пат. физиология и эксперим. терапия*. 2012. № 4. С. 88-93.
 103. Стадниченко А.В., Краснополяский Ю.М., Шве́ц В.И. Технология получения липосомальных форм Иринотекана (Обзор). *Биофармац. ж.* 2014. Т. 6, № 6. 3-9.
 104. Стадниченко А.В., Краснополяский Ю.М., Шве́ц В.И., Ярних Т.Г. Исследование стабильности Иринотекана при использовании различных методов активной загрузки липосом. *Scientific J. ScienceRise: Pharmaceutical Science*. 2016. V. 2(2). С. 30-35.
 105. Stadnichenko O.V., Krasnopolsky Yu. M., Yarnykh T.G. Experiment planning at the pharmaceutical development of Liposomal cytostatics. *Укр. биофарм. ж.* 2017. Т. 53, № 6. С. 24-28.
 106. Stadnichenko O.V., Krasnopolsky Yu. M., Yarnykh T.G. et al. The Concept "Quality by Design" in development of Liposomal cytostatics. *Research J. Pharm and Tech*. 2020. V.13, № 2. P. 674 – 678.
 107. Борщевский Г.И., Товмасян Е.К., Краснополяский Ю.М., Гризодуб А.И. Стандартизация липосомальных лекарственных средств. *Фармаком*. 2013. № 2. С. 5-11.
 108. Krasnopolsky Yu.M., Stepanov A.E., Shvets V.I. Analysis of Risk Factors Under Production of Preparation Based on Biotechnology. *Third Russian Symposium with International Participation BIOPHARMA-2011: from science to industry*. Tel Aviv, Israel.

2011. Р. 12-13.
109. Стефанов А.В., Помаров В.П., Минсеймик Д.А. и др. Биологический эффект липосом при гипоксических состояниях различной этиологии. *Вестник АМН СССР* 1991. № 6. С. 47-51.
 110. Кешичан Е.С., Краснополянский Ю.М., Титова Л.Г., Нисан Л.Г. Применение препарата Липин для коррекции газообмена в легких у новорожденных детей, перенесших продленную искусственную вентиляцию легких. *2-й Российс. Национальный конгресс «Человек и лекарство»*, Москва, 1995. С. 162-163.
 111. Акімова І.К., Говоруха І.Г., Стефанов О.В., Якубенко О.Д. Липін у комплексному лікуванні вагітних жінок з пізнім гестозом. *Ліки*. 1995. №5. С. 39-43.
 112. Хромов О.С., Стефанов О.В., Жукова А.В., Долман Л.Б. Використання лецитинових липосом для попередження порушень серцевої діяльності при розвитку гнійної інфекції. *Ліки*. 1995. № 5. С. 35-38.
 113. Зубаренко О.В., Кравченко Л.Г., Лютин Н.Г. и др. Застосування Липіну при гострих захворюваннях нижніх дихальних шляхів у дітей. *Педіатрія, акушерство та гінекологія*. 2004. № 3. С. 68-69.
 114. Крутикова М. С. Влияние фосфатидилхолиновых липосом на показатели окислительной модификации белков при гипоксии у больных циррозом печени. *Крымский ж. эксперим. и клинич. мед.* 2011. Т. 1, № 2. С. 41-43.
 115. Бабай О.Н., Зубкова А.Ф., Краснополянский Ю.М. Эффективность применения «Липина» в комплексном лечении генерализованного пародонтита. *Стоматология*. 2003. Т. 5, № 61. С. 34-35.
 116. Аветіков Д.С., Ерошенко Г.А. Ву Вент Куанг. Цитологічне обґрунтування доцільного застосування наноканул фосфатидилхоліну в комплексному лікуванні хворих на одонтогенні флегмони дна порожнини рота. *Клінічна медицина. Світ медицини та біології*. 2014. Т. 4, № 46. С. 12-15.
 117. Хромов А.С., Липосомальные препараты – реализация нанотехнологии в медицине. *Фармакол. та лікарс. токсикологія*. 2016. Т. 2, № 48. С. 14-23.
 118. Дранов О.Л., Дудниченко А.С., Бутенко К.А. та ін. Липосомальні форми цитостатиків – новий напрям в хіміотерапії раку. *Вісник фармації*. 1994. № 3. С. 88-92.
 119. Дранов А.Л., Дудниченко А.С., Мезин И.А. та ін. Эффективность липосомальных форм цитостатиков. *Бюл. эксперим. биол. и мед.* 1996. № 1. С. 85-88.
 120. Дудниченко А.С., Шальков Ю.Л., Куций А.С., Краснополянский Ю.М. Первый опыт применения липосом для региональной химиотерапии запущенного рака желудочно-кишечного тракта. *Труды ХМИ*. 1994. С. 126-130.
 121. Пономарева О.В., Киндзельский Л.П., Кулик Г.И. Липосомальная форма доксорубина гидрохлорида «Липодокс» в лечении лимфогранулематоза и неходжкинских лимфом. *Врачебное дело*. 2001. № 1. С. 112-117.
 122. Пономарева О.В., Кулик Г.И., Бондарук О.С. и др. Липосомальная форма доксорубина (Липодокс) в лечение больных раком молочной железы. *Онкология*. 2004. Т. 6. С. 211-214.
 123. Півнюк В.М., Тимовська Ю.О., Пономарева О.В. и др. Використання липосомальних форм хіміопрепаратів у хворих на резистентний до доксорубіну рак молочної залози. *Онкология*. 2007. Т. 9, № 2. С. 120-124.
 124. Кундиев Ю.И., Григорьева А.С., Горбань Л.Н. и др. Влияние металлолипосом на структурно-функциональное состояние клеток in vitro и in vivo. *Докл. АНУ*, 1994. №4. С. 154-159.
 125. Шупер В.А., Шупер С.В., Рыкова Н.Б. и др.. Эффективность применения препарата Лиолив в комплексной терапии хронических гепатитов различной этиологии. *Укр. мед. альманах*. 2008. Т. 11, №6. С. 194-197.
 126. Бардер Е.Г. Біохімічні зміни функціонального стану печінки в сироватці крові шурфів після введення цитостатичного препарату оксаліплатину та їх корекції липосомальним препаратом «Ліолів». *Вісник укр. мед. стомат. академії*. 2018. Т. 18, № 1. С. 162-165.
 127. Пасечникова Н.В., Горшкова Р.А., Гайдамака Т.Б. Предварительная оценка противовоспалительного действия препарата «Липофлафон» у пациентов после экстракапсулярной экстракции катаракты. *Офтальм. ж.* 2005. № 3. С. 23-25.
 128. Пасечникова Н.В., Горшкова Р.А. Клинико-биохимическое обоснование применения препарата «Липофлафон» у больных возрастной катарактой после операции экстракции катаракты и имплантации продуктов перекисного окисления. *Укр. мед. альманах*. 2006. Т. 9, № 1. С. 219-221.
 129. Петруня А.М., Спектор А.В. Эффект применения глазных капель и инъекционной формы препарата Липофлафон у больных непролиферативной диабетической ретинопатией. *Офтальм. ж.* 2007. № 2. С. 36-39.
 130. Иванова Н.В., Ярошева Н.А. Применение модифицированного способа лечения диабетической ретинопатии. *Таврический мед.-биол. вестник*. 2010. Т. 13, № 1. С. 72-78.
 131. Антипова С.В., Шепилов О.Д., Рябцева О.Д. Опыт применения Липофлавона для предупреждения развития кардиологических осложнений у больных операбельным раком молочной железы, получавших лечение антрациклинами. *Проблеми сучасної мед. науки та освіти*. 2009. № 2. С. 44-46.
 132. Храпай Е.В. Липофлафон повышает регенерацию нервных волокон в условиях экспериментальной модели травмы периферического нерва. *Актуал. проблеми сучасної мед.* 2010. Т. 10, № 1. – С. 116-119.
 133. Рафалюк С.Я., Гайдамака Т.Б. Эффективность биофлавоноида кверцетину в лікуванні герпетичного кератиту у хворих із синдромом сухого ока. *Офтальм. ж.* 2018. № 5. С. 15-19.
 134. Ткаченко О.Е., Коваленко В.М., Шаяхметова Г.Н. та ін. Эффективность сумисного застосування метформіну та Липофлафону за умов метаболічного синдрому шурів. *Фармакол. та лікар. токсикологія*. 2019. Т. 13, № 4. С. 293-301.
 135. Григорьева А.С., Кацай А.Г., Коначович Н.Ф. и др. Наномедицина в Украине: 25 лет применения липосомальных лекарственных препаратов. *Фармаком*. 2016. № 1. С. 41-46.

References (transliterated)

1. Shvets V.I., Severin E.S., Kubatiev A.A. et al. Fundamentalnye i prikladnye issledovaniya v oblasti lipidologii. *NBIS-Nauka. Tehnologiya*. 2018. vol. 2, no. 5. pp. 107-120.
2. Shvets V.I., Krasnopolskiy Yu.M. Lipidy v lekarstvennykh preparatah. *Him.-farm. J.* 1987. no. 1. p. 17-26.
3. Shvets V.I., Krasnopolskiy Yu.M. Lipidy v lekarstvennykh preparatah. *Vestnik AMN SSSR*. 1990. no. 6. p. 19-28.
4. Shvets V.I., Krasnopolskiy Yu.M., Stepanov A.E. Biotechnologicheskie napravleniya v sozdaniі lekarstvennykh i diagnosticheskikh preparatov lipidnoy prirody. *Vopr. med. himii*. 1997. vol. 43, no. 5. pp. 416-424.
5. Stepanov A.E., Krasnopolskiy Yu.M., Shvets V.I. *Fiziologicheski aktivnye lipidy*. M.: Nauka. 1991. 136 p.
6. Mezova I.V., Shvets V.I., Klyaschickiy B.A. et al. *Sposob vydeleniya anionnykh fosfolipidov*. Avt. svidetelstvo SSSR. no. 1284981. 1987.
7. Klyaschickiy B.A., Mezova I.V., Starkova E.P., Krasnopolskiy Yu.M., Novyy hromatograficheskii metod preparativnogo vydeleniya fosfatidilinozita i drugih anionnykh fosfolipidov. *Antibiotiki i himioterapiya*. 1988. vol. 33, no. 6. pp. 429-431.
8. Klyaschickiy B.A., Mezova I.V., Starkova E.P. et al. Preparativnoe vydelenie anionnykh fosfolipidov iz prirodnih istochnikov s ispolzovaniem hromatografii na adsorbentah, soderzhashchih pervichnye aminogruppy. *Biotechnologiya*. 1989. vol. 5, no. 1. pp. 27-36.
9. Klyaschitskiy B.A., Mezova I.V., Krasnopolskiy Yu. M., Shvets V.I. Preparative isolation of Polyphosphoinositides and other Anionic phospholipids from Natural Sources Using Chromatography on Adsorbents Containing Primary Amino Groups. *Biotechnology and applied Biochemistry*. 1991. vol. 14. pp. 180-192.
10. Mezova I.V., Shvets V.I., Klyaschickiy B.A. et al. *Sposob vydeleniya anionnykh fosfolipidov*. Avt. svidetelstvo SSSR. no. 1284981. 1987.
11. Menzeleeva G.K., Menzeleev R.F., Sennikov G.A. et al. *Sposob polucheniya fosfatidiletanolamina*. Avt. svidetelstvo SSSR. no. 1615915. 1990.
12. Menzeleeva G.K., Menzeleev R.F., Temirov Yu.P. et al. *Sposob polucheniya fosfatidilserina*. Avt. svidetelstvo SSSR. no. 1558215. 1988.
13. Pinchuk A.N., Shvets V.I., Sennikov G.A., Krasnopolskiy Yu.M. *Sposob polucheniya sfingomielina*. Avt. svidetelstvo SSSR. no. 1624741. 1988.
14. Krasnopolskiy Yu.M. *Issledovanie roli lipidov i belkov v immunohimicheskikh reakciyakh: avt. dis. na soisk. uch. kand. him.*

- n. Moskva, 1981. 23 p.
15. Kulikov V.I., Kostromina L.Yu., Ivanova N.N., Krasnopolskiy Yu.M. *Sposob polucheniya faktora aktivatsii trombocitov*. Avt. svidetelstvo SSSR. no. 1483900. 1989.
 16. Vasilenko I. A., Krasnopolskiy Yu.M., Sennikov G.A., Shvets V.I. Problemy i perspektivy proizvodstva fosfolipidov. *Him.-farm. J.* 1998. vol. 32, no. 5. pp. 9-15.
 17. Shvets V. I., Sennikov G.A., Golbec I.I. et al. Odezhanaya ochishchennogo lecitinu. *Farmac. J.* 1977. no. 4. pp.79-81.
 18. Mezin I.A., Menzeleev R.F., Menzeleeva G.K. et al. Kompleksnoe preparativnoe poluchenie lipidnykh preparatov iz mozgovoy tkani. *Biol. Membr* 1992. vol. 9, no. 3. pp. 301-307.
 19. Mezin I.A., Menzeleeva G.K., Menzeleev R.F. et al. Complex Preparative isolation of lipids from bovine brain. *Biol. Membr.* 1992. vol. 6. no. 3. pp. 395-406.
 20. Krasnopolskiy Yu.M., Sennikov I.G., Menzeleev R.F., Shvets V.I. Gangliozidi u skladi likarskih zasobiv. *Farmaz. J.* 1992. no. 1. pp. 49-55.
 21. Dudnichenko A.S., Menzeleev R.F., Krasnopolskiy Yu.M. Gangliozidy kak opuholevye antigeny. *Eksp. onkologiya*. 1994. no. 16. pp. 297-304.
 22. Menzeleev R.F., Krasnopolskiy Yu.M., Zvonkova E.N., Svetz V.I. Preparative separations of gangliozide GM₃ by high-performance liquid chromatography. *J. of Chromatography*. 1994. vol. 678. pp. 183-187.
 23. Menzeleev R.F., Menzeleeva G.K., Temirov Yu.P. et al. Sposob polucheniya gangliozida GM₃. Patent no. 2065306 RF. 1993.
 24. Menzeleev R.F., Menzeleeva G.K., Temirov Yu.P. et al. *Sposib odezhanaya gangliozida GM₃*. Patent no. 2371 Ukraine 1994.
 25. Menzeleev R.F., Smirnova G.P., Chekareva N.V. et al. Gangliozid GM₃ iz eritrocitov lozhadi: struktura i vliyanie na proliferatsiyu kletok. *Bioorgan. himiya*. 1993. vol. 19, no. 8. pp. 817-824.
 26. Bozhkov A.I., Krasnopolskiy Yu.M., Asadova M.K. et al. Vliyanie ekzogenykh lipidov na funktsionalnuyu aktivnost pecheni pri eksperimentalnom gepatite. *Vopr. med. himii*. 1993, no. 1. p. 41-43.
 27. Menzeleev R.F., Smirnova G.P., Chekareva N.V. et al. Gangliozid GM₃ iz eritrocitov lozhadi: struktura i vliyanie na proliferatsiyu kletok. *Bioorgan. himiya*. 1993. vol. 19, no. 8. pp. 817-824.
 28. Mezin I.A., Menzeleev R.F., Menzeleeva G.K. et al. *Sposob polucheniya gangliozidov*. Avt. svidetelstvo SSSR. no. 1647960. 1991.
 29. Mezin I. A., Menzeleev R.F., Zvonkova E.N. et al. Ochistka stolbnyachnogo toksina affinnoy hromatografiei na obrashchenofazovykh sorbentakh s adsorbiruvannymi gangliozidami. *Biotehnologiya*. 1992. no. 4. pp. 22-25.
 30. Bogdashin I.V., Shvets V.I., Krasnopolskiy Yu.M., Fuks B.B. Issledovanie deystviya nekotorykh gangliozidov i fosfolipidov na chuvstvitelnost opuholevykh kletok k citostaticheskomu i membranotoksicheskomu deystviyu selezenochnykh effektorov. *Bul. eksperim. biol. i med.* 1985. vol. 50, no. 8. pp. 237-239.
 31. Krasnopolskiy Yu.M., Shvets V.I. Issledovaniya deystviya nekotorykh gangliozidov na rezistentnost myshey k virusu beshenstva. *Bul. eksperim. biol. i med.* 1987. no. 12. pp. 698-699.
 32. Konstantinova I.V., Podchernyaeva R.Ya., Shvets V.I. et al. Effekt lipidnykh immunomodulyatorov/gangliozidov i fosfolipidov pri eksperimentalnoy grippoznoy infektsii u myshey. *Kletochnye osnovy protivop. immuniteta. Gibratomy. Tezisy dokl. Vsesoyuznogo simpoziuma*. M., 1985. pp. 40-42.
 33. Shifman M.I., Shulyak L.I., Krasnopolskiy Yu.M. The effect of gangliosides upon recovery of function of aspartate/glutamatergic synapses in striatum after lesion of rat sensorimotor cortex. *2nd international symposium – Transplantation and Regeneration in Central Nervous system*, Czechoslovakia, 1989. pp. 86.
 34. Dudnichenko A.S., Menzeleev R.F., Krasnopolskiy Yu.M. Gangliozidy kak opuholevye antigeny. *Eksp. onkologiya*. 1994. no. 16. pp. 297-304.
 35. Menzeleev R.F., Bozhkov A.I., Zvonkova E.N. et al. Usilenie proliferatsii kletok pecheni gangliozidom GM₃. *Bul. eksperim. biol. i med.* 1995. no. 4. pp. 427-430.
 36. Sennikov G.A., Temirov Yu.P., Golbec I.I. et al. Lipidy – emulgatory biologicheski aktivnykh emulsiy. *Ftoruglerodnye gazoperenasyaschie sredy*. Puschino, 1984. pp. 115-119.
 37. Temirov Yu.P., Krasnopolskiy Yu.M., Sennikov G.A. et al. Lipidi – emulgatory biologichno aktivnykh emulsiy. *Farmatsev. J.* 1984. no. 6. pp. 42-45.
 38. Temirov Yu.P., Krasnopolskiy Yu.M., Sennikov G.A. et al. Lipidi – emulgatory biologichno aktivnykh emulsiy. *Farmatsev. J.* 1985. no. 4. pp. 59-61.
 39. Hlyabich G.N., Sennikov G.A., Temirov Yu.P. et al. *Sposob polucheniya fosfolipidov*. Avt. svidetelstvo SSSR. no. 1062923. 1983.
 40. Sennikov G.A., Krasnopolskiy Yu.M., Orlova G.L. et al. Avt. svidetelstvo SSSR. no. 1497807. *Sposob polucheniya fosfolipidov*. 1989.
 41. Oksinoyd O.E., Zaharov V.A., Sidlyarov D.P. et al. *Sredstvo dlya stimulatsii reparativnykh processov*. Patent no. 2026072 RF. 1995.
 42. Sennikov V.I., Krasnopolskiy Yu.M. Osnovnye napravleniya immunohimii lipidov. *Ukr. biohim. J.* 1984. T.56, no. 3., pp. 254-263.
 43. Krasnopolskiy Yu.M., Golbec I.I., Sennikov G.A. et al. Antigennaya aktivnost fosfolipidov mikobakteriy. *Probl. tuber.* 1985. no. 11. pp. 55-58.
 44. Krasnopolskiy Yu.M., Golbec I.I., Orlova G.L. et al. Avt. svidetelstvo SSSR no. 1218523. *Sposob polucheniya antigena iz mikobakteriy*. 1985.
 45. Golbec I.I., Krasnopolskiy Yu.M., Orlova G.L. et al. O himicheskom sostave proizvodstvennykh lipidnykh kardioliipinovykh antigenov. *Himiya i tehnologiya organicheskikh proizvodstv. Mezhdvuzovskiy sbornik*. 1977. vol. 7, no. 2. pp. 24-26.
 46. Sennikov G.A., Golbec I.I., Krasnopolskiy Yu.M., Orlova G.L. Himichni kriterii v otsinti yakosti kardioliipinovogo antigena, scho vikoristovuetsya u serodiagnostitsi sifilisu. *Farmatsev. J.* 1977. no. 3. pp. 57-60.
 47. Sennikov G.A., Shvets V.I., Reznikova L.S. et al. Izuchenie optimalnogo sostava kardioliipinovogo antigena dlya serodiagnostiki sifilisa. *Vest. dermatol. i venerol.* 1978. no. 7. pp. 48-52.
 48. Vasilenko I.A., Chupin V.V., Krasnopolskiy Yu.M. et al. Vzaimosvyaz struktury i svoystv kardioliipinovogo antigena. *Him.-farm. J.* 1981. vol. 15, no. 2. pp. 14-18.
 49. Krasnopolskiy Yu.M., Orlova G.L., Golbec I.I. et al. Konstruirovaniye lipidnykh diagnosticheskikh preparatov. *Him.-farm. J.* 1983. vol. 17, no. 4. pp. 401-410.
 50. Krasnopolskiy Yu.M., Golbec I.I., Sennikov G.A., Shvets V.I. Lipidnyy sostav gonokokka Neyssera. *Vest. dermatol. i venerol.* 1982. no. 12. pp. 36-38.
 51. Krasnopolskiy Yu.M., Golbec I.I., Orlova G.L. et al. Vliyanie zhirkokislotochnogo sostava i stepeni oksislennosti lipidov na immunohimicheskuyu aktivnost kardioliipinovykh antigenov. *Vest. dermatol. i venerol.* 1986. no. 8. pp. 51-56.
 52. Shvets V.I., Krasnopolskiy Yu.M., Stepanov A.E. Biotehnologicheskie napravleniya v sozdaniye lekarstvennykh i diagnosticheskikh preparatov lipidnoy prirody. *Vopr. med. himii*. 1997. vol. 43, no. 5. pp. 416-424.
 53. Krasnopolskiy Yu.M., Orlova G.L., Golbec I.I. et al. K voprosu ob immunogennosti lipidov. *Himiya i tehnologiya organicheskikh proizvodstv. Mezhdvuzovskiy sbornik*. 1979. vol. 9, no. 2. pp. 80-85.
 54. Krasnopolskiy Yu.M., Golbec I.I., Sennikov G.A., Shvets V.I. Immunohimiya lipidov. *Him.-farm. J.* 1981. vol. 15, no. 7. p. 13-25.
 55. Bubake U., Doppalapudi S., Kommineni N., Khan W. Liposomal Formulation in clinical use: An upated Review. *Pharmaceutics*. 2017. V.9, no. 2. pp. 12-26.
 56. Eldem T., Eldem B. Ocular drug, Gene and Cellular Delivery Systems and Advanced Therapy Medicinal Products. *Turk J. ophthalmol.* 2018. vol. 48. pp. 132-141.
 57. Dubald M., Bourgeois S., Andrieu V., Fessi H. Ophthalmic Drug Delivery Systems for Antibiotherapy A Review. *Pharmaceutics*. 2018. vol. 10, no. 1. pp. 10-41.
 58. Krasnopolskiy Yu.M., Grigor'eva A.S., Katsai A.G. et al. Technologies and perspectives of liposomal Drug Application in clinical practice. *Rossiiskie Nanotekhnologii*. 2017. vol. 12, no. 7-8. P. 449-458.
 59. Krasnopolskiy Yu.M., Dudnichenko A.S., Shvets V.I. *Farmatsevicheskaya biotekhnologiya: Bionanotekhnologiya v farmatsii i medicine*. Kharkov.: NTU «KhPI», 2011. 227 p.
 60. Shvets V.I., Krasnopolskiy Yu.M., Sorokoumova G.M., *Liposomalnye formy lekarstvennykh preparatov: tehnologicheskie osobennosti polucheniya i primenenie v klinike*. M.: Remedium, 2016. 200 p.
 61. Stadnichenko A.V., Dudnichenko A.S., Krasnopolskiy Yu.M. *Liposomalnye protivopuholevye preparaty*. Kharkov.: «Madrid», 2018. 256 p.
 62. Pilipenko D.M., Zvyaginceva O.V., Krasnopolskiy Yu.M. *Nanobiotehnologicheskie formy gidrofobnykh antioksidantov:*

- nauchnye osnovy polucheniya, farmakologicheskie i terapevicheskie svoystva: v monografii «Aktualnye problemy biotekhnologii i bioinzhenerii» Kharkov.: «Madrid», 2019. pp. 9-72.
63. Krasnopolskiy Yu.M. U istokov novogo napravleniya farmakologii – liposomofarmakologii. V kn. Odeksandr Stefanov, Lyudina, yaka vipravdala poklikannya. Kiev: «Avicenna», 2010. pp. 82-84.
 64. Krasnopolskii Y.M., Balabanyan V.Y., Shobolov D.L., Shvets V.I. Prospective clinical Applications of Nanosized Drugs. *Russian J. of General Chemistry*. 2013. vol. 83, no. 12. pp. 2524-2540.
 65. Shvets V.I., Kaplun A.P., Krasnopolsky Yu.M. et al. From Liposomes of the 1970s to 21st Century Nanobiotechnology. *Nanotechnologies in Russia*. 2008. V.3, no. 11-12. pp. 643-655.
 66. Kaplun A.P., Le Bang Shon, Krasnopolskiy Yu.M., Shvets V.I. Liposomy i drugie nanochasticy kak sredstvo dostavki lekarstvennykh veshchestv. *Vopr. med. himii*. 1999. vol. 45, no. 1. pp. 3-12.
 67. Grigoryeva G.S., Stefanov A.V., Konakhoych N.F. et al. Physical-chemical grounds of the membrane tropic factors in mechanism of the liposomal medicines action. *International liposome society "Progress in drug and vaccine delivery"* London, 2005. pp. 50-54.
 68. Grigoryeva G.S., Stefanov A.V., Konakhoych N.F., Krasnopolsky Yu.M., Pasechnikova N.V. Liposomal formulation for application on ophthalmology. *International liposome society "Progress in drug and vaccine delivery"* London, 2006. pp. 38-39.
 69. Shvets V.I., Sorokoumova G.M., Lyutik A.I. et al. Nauchnaya shkola akademika V.I. Shveca. Bionanofarmaceuticheskie tehnologii innovatsionnykh lekarstvennykh preparatov napravlennogo deystviya i podgotovka kadrov. *Tonkie him. tehnol.* 2017. vol. 12, no. 6. pp. 5-31.
 70. Grigoryeva A.S., Konakhovych N.F., Stefanov A.V. et al. *Sposib otrymannia liposomalnoho hepatoprotektornoho zasobu*. Patent no. 46528 Ukraine. 2005.
 71. Stefanov A.V., Temirov Yu.P., Krasnopolskiy Yu.M. *Sposib oderzhannia liposomalnoho preparatu*. Patent no. 5654 Ukraine. 1994.
 72. Grigoryeva A.S., Konakhovych N.F., Stefanov A.V. et al. *Sposib otrymannia liposomalnoho hepatoprotektornoho zasobu*. Patent no. 46528 Ukraine. 2005.
 73. Grigoryeva H.S., Krasnopolskiy Yu.M., Konakhovych N.F., Pasechnikova N.V. *Sposib otrymannia farmakologichno aktyvnogo liposomalnoho zasobu, shcho mistyt kvartsetyn*. Patent no. 111762 Ukraine. 2016.
 74. Shobolov D.L., Krasnopolskiy Yu.M., Ulyanov A.M. et al. Evraziyskiy patent no. 021352 *Sposob polucheniya liposomalnoy formy kvercetina*. 2015.
 75. Dudnychenko A.S., Temirov Yu.P., Shvets V.I., Krasnopolskiy Yu.M. *Cposib oderzhannia liposomalnoi formy protypukhlynnoho antybiotyka*. Patent no. 64591 Ukraine. 2006.
 76. Shobolov D.L., Krasnopolskiy Yu.M., Ulyanov A.M. et al. *Sposob polucheniya liposomalnoy formy irinotekana*. Evraziyskiy patent no. 023179. 2016.
 77. Grigoryeva H.S., Katsai O.H., Krasnopolskiy Yu.M. et al. *Sposib otrymannia farmakologichno aktyvnoi liposomalnoi kompozitsii, shcho mistyt tsytokhrom C, ta liposomalna kompozitsiia, otrymana takym sposobom*. Patent no. 118583 Ukraine. 2019.
 78. Shobolov D.L., Krasnopolskiy Yu.M., Ulyanov A.M. et al. *Sposob polucheniya liposomalnoy formy Citohroma C*. Evraziyskiy patent no. 022183. 2015.
 79. Katsai O., Ruban O., Krasnopolskiy Y. "Quality-by-Design" approach to the development of a dosage form the liposomal delivery system of cytochrome C. *Pharmakeftiki*. 2018. T. 30, no. 1. pp. 76-87.
 80. Katsai O.G., Ruban O.A., Krasnopolskiy Y.M. Preparation and in-vivo evaluation of cytochrome C-containing liposomes. *Pharmazie. An International J. of Pharmaceutical Sciences*. 2017. vol. 72, no. 12. pp. 736-740.
 81. Katsai O.G., Ruban O.A., Krasnopolskiy Yu.M. Vliyanie sostava liposom na stepen inkapsulyatsii i razmer chastic pri sozdanii liposomalnoy formy citohroma C. *Scientific J. ScienceRise: Pharmaceutical Science*. 2017. vol. 4, no. 8. pp. 32-36.
 82. Pilipenko D., Katsai A.G., Prohorov V.V. et al. Issledovaniya antiaritmicheskoy aktivnosti liposomalnoy formy citohroma C. *Scientific J. ScienceRise: Pharmaceutical Science*. 2017. vol. 3, no. 7. pp. 54-57.
 83. Krasnopolsky Y.M., Dudnichenko A.S. Experimental study of liposomal docetaxel incorporation and stability. *Experimental Oncology*. 2017. vol. 39, no. 2. pp. 121-123.
 84. Shobolov D.L., Krasnopolskiy Yu.M., Ulyanov A.M. et al. *Sposob polucheniya liposomalnoy formy docetaksela*. Evraziyskiy patent no. 022182. 2015.
 85. Shobolov D.L., Krasnopolskiy Yu.M., Ulyanov A.M. et al. *Sposob polucheniya ingalyatsionnoy liposomalnoy formy rifabutina*. Evraziyskiy patent no. 023080. 2016.
 86. Shakhmaiev A.E., Gorbach T.V., Bobritskaya L.A., Krasnopolskiy Yu.M. Preparation and cardioprotective effect analysis of liposomal coenzyme Q10. *The Pharma Innovation J*. 2015. V. 4, no. 9. pp. 22-26.
 87. Shakhmaiev A.E., Volchik I.V., Krasnopolskiy Yu.M. Izuchenie farmakologicheskoy aktivnosti preparata, soderzhashego gidrofobnye biologicheski aktivnye komponenty. *Ukr. biofarm. J*. 2013. no. 4. pp. 40-44.
 88. Shakhmaiev A.Ye, Horbach T.V., Volchik I. V. Krasnopolskiy Yu.M. Stvorennia liposomalnoi formy hidrofobnoho antyoksydantu ubikhinonu. *Farmakom*. 2014. no. 3. pp. 27-35.;
 89. Shakhmaiev AE., Gorbach TV., Bobritskaya LA., Krasnopolskiy Yu.M. Preparation and cardioprotective effect analysis of liposomal coenzyme Q10. *The Pharma Innovation J*. 2015. vol. 4, no. 9. pp. 22-26.
 90. Pylypenko D.M., Gorbach T.V., Katsai O.G. et al. A Study of Oxidative Stress Markers when Using the Liposomal Antioxidant Complex. *Pharmakeftiki*. 2019. vol. 31, no. 1. pp. 40-47.
 91. Pylypenko D., Prochorov V., Dudnichenko O., Krasnopolskiy Y. Nanobiotechnological obtaininig of liposomal forms of antioxidant preparations based on bioflavonoide. *Scientific J. ScienceRise: Pharmaceutical Science*. 2019. vol. 6, no. 22. P. 11-15.
 92. Ivanova N.N., Krasnopolskiy Yu.M., Sennikov G.A., Shvets V.I. Izuchenie optimalnogo sostava fosfolipidnoy smesi, obladayuschey antigemoliticheskoy aktivnostyu. *Vopr. med. himii*. 1984. vol. 30, no. 2. pp. 71-74.
 93. Ivanova N.N., Krasnopolskiy Yu.M., Sennikov G.A. Antigemoliticheskaya aktivnost liposom. V sb. «Liposomy, primenenie v biologii i medicene». Nauka, 1985. pp. 73-77.
 94. Kaplun A.P. Burdelev O.O., Ivanova N.N. et al. Ingibirovanie komplement-zavisimogo gemoliza liposomami, soderzhaschimi cerebrozidsulfat. *Bioorg. him*. 2000. vol. 26, no. 1. pp. 68-77.
 95. Ivanova N.N., Kaplun A.P., Krasnopolskiy Yu.M. et al. The inhibition of complement-dependent hemolysis by liposomes. *Fifth international conference. Liposome advances*. 2001. pp. 102.
 96. Kaplun A.P., Ivanova N.N., Krasnopolskiy Yu.M. et al. Hard charged liposomes inhibit complement induced haemolysis. *The 24-th International Symposium on Controlled Release of Bioactive Materials procudign*. Stockholm, 1997. pp. 757-758.
 97. Krasnopolskiy Yu.M., Stepanov A.E., Shvets V.I. Tehnologicheskie aspekty polucheniya liposomalnykh preparatov v usloviyakh GMP. *Biofarmac. J*. 2009. vol. 1, no. 3. pp. 18-29.
 98. Krasnopolskiy Yu.M., Stepanov A.E., Shvets V.I. Lipidnaya tehnologicheskaya platforma dlya sozdaniya novykh lekarstvennykh form i transporta farmaceuticheskikh substanciy. *Biofarmac. J*. 2011. vol. 3, no. 2. pp. 10-18.
 99. Shvets V.I., Kaplun A.P., Krasnopolskiy Yu.M. et al. From Liposomes of the 1970s to 21st Century Nanobiotechnology. *Nanotechnologies in Russia*. 2008. V.3, no. 11-12. pp. 643-655.
 100. Krasnopolskiy Yu.M., Shvets V.I. Tehnologicheskie principy polucheniya liposomalnykh lekarstvennykh preparatov i ih primenenie v klinike. *Nanotehnol. i ohrana zdorovya* 2013. vol. 5, no. 2(15). pp. 10-18.
 101. Yu.M. Krasnopolskii, A.S. Grigor'eva, A.G. Katsai et al. Technologies and perspectives of liposomal Drug Application in clinical practice. *Rossiiskie Nanotehnologii*. 2017. vol. 12, no. 7-8. P. 449-458.
 102. Leskova G.F., Krasnopolskiy Yu.M., Krizhanovskiy G.M., Shvets V.I. Lechebnoe deystvie liposom pri gemoragicheskom shoke (eksperimentalnoe issledovanie). *Pat. fiziologiya i eksperim. terapiya*. 2012. no. 4. pp. 88-93.
 103. Stadnichenko A.V., Krasnopolskiy Yu.M., Shvets V.I. Tehnologiya polucheniya liposomalnykh form Irinotekana (Obzor). *Biofarmac. J*. 2014. vol. 6, no. 6. pp. 3-9.
 104. Stadnichenko A.V., Krasnopolskiy Yu.M., Shvets V.I., Yarnykh T.G. Issledovanie stabilnosti Irinotekana pri ispolzovanii razlichnykh metodov aktivnoy zagruzki liposom. *Scientific J. ScienceRise: Pharmaceutical Science*. 2016. vol. 2(2). pp. 30-35.;
 105. Stadnichenko O.V., Krasnopolskiy Yu. M., Yarnykh T.G.

- Experiment planning at the pharmaceutical development of Liposomal cytostatics. *Ukr. biofarm. J.* 2017. vol. 53, no. 6. pp. 24-28.
106. Stadnichenko O.V., Krasnopol'sky Yu. M., Yarnykh T.G. et al. The Concept "Quality by Design" in development of Liposomal cytostatics. *Research J. Pharm and Tech.* 2020. V.13, no. 2. pp. 674 – 678.
 107. Borschevskiy G.I., Tovmasyan E.K., Krasnopol'skiy Yu.M., Grizodub A.I. Standartizatsiya liposomalnykh lekarstvennykh sredstv. *Farmakom.* 2013. no. 2. pp. 5-11.
 108. Krasnopol'sky Yu.M., Stepanov A.E., Shvets V.I. Analysis of Risk Factors Under Production of Preparation Based on Biotechnology. *Third Russian Symposium with International Participation BIOPHARMA-2011: from science to industry.* Tel Aviv, Israel. 2011. pp. 12-13.
 109. Stefanov A.V., Pomarov V.P., Minseymik D.A et al. Biologicheskii effekt liposom pri gipoksicheskikh sostoyaniyakh razlichnoy etiologii. *Vestnik AMN SSSR.* 1991. no. 6. p. 47-51.
 110. Keshichyan E.S., Krasnopol'skiy Yu.M., Titova L.G., Nisan L.G. Primenenie preparata Lipin dlya korrektsii gazoobmena v legkikh u novorozhdennykh detey, perenesshih prodlenuyu iskusstvennuyu ventilatsiyu legkikh. 2-y Rossiys. Natsionalnyy kongress «Chelovek i lekarstvo», Moskva, 1995. pp. 162-163.
 111. Akimova I.K., Hovorukha I.H., Stefanov O.V., Yakubenko O.D. Lipin u kompleksnomu likuvanni vahitnykh zhinok z piznim hestozom. *Liku.* 1995. no.5. pp. 39-43.
 112. Khromov O.S., Stefanov O.V., Zhukova A.V., Doloman L.B. Vykorystannya letsytynovykh liposom dlia poperedzhennia porushen sertsevoi diialnosti pry rozvytku hniinoi infektsii. *Liku.* 1995. no. 5. pp. 35-38.
 113. Zubarenko O.V., Kravchenko L.H., Lotyn N.H. et al. Zastosuvannya Lipinu pry hostyrykh zakhvoriuvanniakh nyzhnykh dykhatelnykh shliakhiv u ditei. *Pediatriciia, akusherstvo ta hinekologhiia.* 2004. no. 3. pp. 68-69.
 114. Krutikova M. S. Vliianie fosfatidilholinovykh liposom na pokazateli oksislitel'noy modifikatsii belkov pri gipoksii u bolnykh cirrozom pecheni. *Krymskiy J. eksperim. i klinich. med.* 2011. vol. 1, no. 2. pp. 41-43.
 115. Babay O.N., Zubkova A.F., Krasnopol'skiy Yu.M. Effektivnost primeneniya «Lipina» v kompleksnom lechenii generalizovannogo parodontita. *Stomatologiya.* 2003. vol. 5, no. 61. pp. 34-35.
 116. Avet'kov D.S., Eroshenko H.A. Vu Vent Kuanh. Tsytolohichne obhruntuvannya dotsil'nogo zastosuvannya nanokapsul fosfatydylkholinu v kompleksnomu likuvanni khvorykh na odontohenni flehmony dna porozhnyy rota. *Klinichna medytsyna. Svit medytsyny ta biolohii.* 2014. vol. 4, no. 46. pp. 12-15.
 117. Hromov A.S., Liposomalnye preparaty – realizatsiya nanotehnologii v medicene. *Farmakol. ta likars. toksikologhiia.* 2016. vol. 2, no. 48. pp. 14-23.
 118. Dranov O.L., Dudnichenko A.S., Butenko K.A. et al. Liposomalni formy tsytostatykov – novyi napriamok v khimioterapii raku. *Visnyk farmatsii.* 1994. no. 3. pp. 88-92.
 119. Dranov A.L., Dudnichenko A.S., Mezin I.A., Menzeleev R.F., Krasnopol'skiy Yu.M., Shvets V.I. Effektivnost liposomalnykh form citostatikov. *Bul. eksperimen. biol. i med.* 1996. no. 1. pp. 85-88.
 120. Dudnichenko A.S., Shalkov Yu.L., Kucyy A.S., Krasnopol'skiy Yu.M. Pervyy opyt primeneniya liposom dlia regional'noy himioter. zapuschennoho raka zheludochno-kishechnoho trakta. *Trudy HMI.* 1994.C. 126-130.
 121. Ponomareva O.V., Kindzelskiy L.P., Kulik G.I. Liposomal'naya forma doksorubicina gidrohlorda «Lipodoks» v lechenii limfogranulematoza i nehodzhkinskikh limfom. *Vrachebnoe delo.* 2001. no. 1. pp. 112-117.
 122. Ponomareva O.V., Kulik G.I., Bondaruk O.S. et al. Liposomal'naya forma doksorubicina (Lipodoks) v lechenie bolnykh rakom molochnoy zhelezy. *Onkologiya.* 2004. vol. 6. pp. 211-214.
 123. Pivniuk V.M., Tymovska Yu.O., Ponomareva O.V. et al. Vykorystannya liposomalnykh form khimioterapii u khvorykh na rezystentnyi do doksorubitsinu rak molochnoi zalozy. *Onkologiya.* 2007. vol. 9, no. 2. pp. 120-124.
 124. Kundiev Yu.I., Grigoreva A.S., Gorban L.N. et al. Vliianie metalloliposom na strukturno-funktsionalnoe sostoyanie kletok in vitro i in vivo. *Dokl. ANU,* 1994. no.4. p. 154-159.
 125. Shuper V.A., Shuper C. V., Rykova N.B. et al. Effektivnost primeneniya preparata Lioliv v kompleksnoy terapii hronicheskikh gepatitov razlichnoy etiologii. *Ukr. med. almanah.* 2008. vol. 11, no.6. pp. 194-197.
 126. Barder E.H. Biokhimichni zminy funktsional'nogo stanu pechinky v syrovatsi krovi shchuriv pislia vvedennia tsytostatychnoho preparatu oksaliplatynu ta yikh korektsii liposomalnym preparatom «Lioliv». *Visnyk ukr. med. stomat. akademii.* 2018. vol. 18, no. 1. pp. 162-165.
 127. Pasechnikova N.V., Gorshkova R.A., Gaydamaka T.B. Predvaritel'naya ocenka protivovospalitel'nogo deystviya preparata «Lipoflavon» u pacientov posle ekstrakapsulyarnoy ekstraktsii katarakty. *Oftalm. J.* 2005. no. 3. pp. 23-25.
 128. Pasechnikova N.V., Gorshkova R.A. Kliniko-biokhimicheskoe obosnovanie primeneniya preparata «Lipoflavon» u bolnykh vozrastnoy katarakty posle operatsii ekstraktsii katarakty i implantatsii produktov perekisnogo oksileniya. *Ukr. med. almanah.* 2006. vol. 9, no. 1. pp. 219-221.
 129. Petrunya A.M., Spektor A.V. Effekt primeneniya glaznykh kapel i inektsionnoy formy preparata Lipoflavon u bolnykh neproliferativnoy diabeticheskoy retinopatiy. *Oftalm. J.* 2007. no. 2. pp. 36-39.
 130. Ivanova N.V., Yarosheva N.A. Primenenie modifitsirovannogo sposoba lecheniya diabeticheskoy retinopatii. *Tavricheskiy med.-biol. vestnik.* 2010. vol. 13, no. 1. pp. 72-78.
 131. Antipova C.V., Shepilov O.D., Ryabceva O.D. Opyt primeneniya Lipoflavona dlya preduprezhdeniya razvitiya kardiologicheskikh oslozheniy u bolnykh operabelnym rakom molochnoy zhelezy, poluchavshih lechenie antraciklinami. *Problemy suchasnoi med. nauky ta osvity.* 2009. no. 2. pp. 44-46.
 132. Hrapay E.V. Lipoflavon povyshaet regeneratsiyu nervnykh volokon v usloviyakh eksperimental'noy modeli travmy perifericheskogo nerva. *Aktual. problemy suchasnoi med.* 2010. vol. 10, no. 1. pp. 116-119.
 133. Rafaliuk S.Ya., Haidamaka T.B. Efektyvnist bioflavonoida kvartsetynu v likuvanni herpetychnoho keratytu u khvorykh iz sindromom sukhoho oka. *Oftalm. J.* 2018. no. 5. pp. 15-19.
 134. Tkachenko O.E., Kovalenko V.M., Shaiakhmetova H.N. et al. Efektyvnist sumisnogo zastosuvannya metforminu ta Lipoflavonu za umov metabolichnogo syndromu shchuriv. *Farmakol. ta likar. toksikologhiia.* 2019. vol. 13, no. 4. pp. 293-301.
 135. Grigoreva A.S., Katsai A.G., Konahovich N.F. et al. Nanomedicina v Ukraine: 25 let primeneniya liposomalnykh lekarstvennykh preparatov. *Farmakom.* 2016. no. 1. pp. 41-46.

Поступила (received) 15.03.2020

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Краснопольський Юрій Михайлович (Краснопольский Юрий Михайлович, Krasnopol'sky Yuriy) – доктор фармацевтичних наук, професор кафедри біотехнології, біофізики та аналітичної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0003-3469-5827. e-mail: yuriy.krasnopol'sky@gmail.com.

ЗМІСТ

Шорохов М. М. , Суворін О. В , Ожередова М. А. Вплив температури та інтенсивності перемішування на технічні характеристики хімічно утвореної суспензії PbCrO_4	3
Левицька О. Г. Оцінка викидів забруднюючих речовин при спалюванні мало- та високосірчистих мазутів	8
Ненастіна Т. О., Ведь М. В , Проскуріна В. О. Склад і морфологія поверхні композиційних електролітичних покриттів Co-W-ZrO_2	12
Григоров А. Б. , Мардупенко О. О. , Сінкевич І. В. , Шевченко К. В. Захисні властивості нафтопродуктів, отриманих з вторинної сировини	18
Сачанова Ю. І. , Сахненко М. Д. , Ведь М. В. , Ненастіна Т. О., Проскуріна В. О. Варіювання режимів електролізу – універсальний метод керування складом гальванічних покриттів	23
Булавін В. І., В'юник І. М., Крамаренко А. В., Русинов О. І. Особливості встановлення ближньої сольватації іонів тетраалкіламонію в розчинниках з просторовою сіткою н-зв'язків	28
Савцова О. В., Рябінін С. О., Воронов Г. К., Фесенко О. І., Смирнова Ю. О. Дослідження впливу механічних властивостей на бронестійкість сподуменових склокристалічних матеріалів	33
Пилипенко Д. М., Ракітянська М. А., Комаров А. І. Обґрунтування використання біотехнологічної тест-системи на основі <i>PARAMECIUM CAUDATUM</i> для контролю токсичності та антиоксидантних властивостей	38
Немах А., Донський Д. Ф., Нестеренко С. В. Вивчення точкової корозії в пластовій воді нафтового родовища іраку	47
Краснопольский Ю. М. Создание в украине технологий получения фармакологически активных ингредиентов, лекарственных и диагностических препаратов на основе липидов	53

СОДЕРЖАНИЕ

Шорохов М. Н. , Суворин А. В. , Ожередова М. А. Влияние температуры и интенсивности перемешивания на технические характеристики химически получаемой суспензии $PbCrO_4$	3
Левицкая Е. Г. Оценка выбросов загрязняющих веществ при сжигании мало- и высокосернистых мазутов	8
Ненастина Т. А., Ведь М. В., Проскурина В. О. Состав и морфология поверхности композиционных электролитических покрытий $Co-W-ZrO_2$	12
Григорьев А. Б., Мардупенко А. А., Синкевич И. В., Шевченко К. В. Защитные свойства нефтепродуктов, полученных из вторичного сырья.....	18
Сачанова Ю. И., Сахненко Н. Д., Ведь М. В., Ненастина Т. А., Проскурина В. О. Варьирование режимов электролиза – универсальный метод управления составом гальванических покрытий.....	23
Булавин В. И., Вьюнник И. Н., Крамаренко А. В., Русинов А. И. Особенности установления ближней сольватации ионов тетраалкил- аммония в растворителях с пространственной сеткой н-связей.....	28
Саввова О. В., Рябинин С. А. , Воронов Г. К., Фесенко А. И., Смирнова Ю. О. Исследование влияния механических свойств на бронестийкость сподуменових стеклокристаллических материалов	33
Пилипенко Д. М., Ракитянская М. А., Комаров А. И. Обоснование использования биотехнологической тест-системы на основе <i>PARAMECIUM CAUDATUM</i> для контроля токсичности и антиоксидантных свойств	38
Немах А., Донской Д. Ф., Нестеренко С. В. Изучение точечной коррозии в пластовой воде нефтяного месторождения Ирака	47
Краснопольський Ю. М. Створення в Україні технологій одержання фармакологічно активних інгредієнтів, лікарських та діагностичних препаратів на основі ліпідів.....	53

ABSTRACT

Shorokhov M. N., Suvorin A. V., Ozheredova M. A. Influence of temperature and intensivity of mixing on technical characteristics of the chemically received suspension of $PbCrO_4$	3
Levytska O. H. Evaluation of emissions of polluting substances when burning small and high sulfur oil.....	8
Nenastina T. O., Ved' M. V., Proskurina V. O. Composition and surface morphology of composite electrolytic coatings Co-W-ZrO ₂	12
Grigorov A. B., Mardupenko O. O., Sinkevich I. V., Shevchenko K. V. Protective properties of oil products received of waste	18
Sachanova Yu. I., Sakhnenko N. D., Ved' M. V., Nenastina T. A., Proskurina V. O. Electrolysis modes variation as a universal method for control the electrolytic coating composition.....	23
Bulavin V. I., Vyunnik I. N., Kramarenko A. V., Rusinov A. I. Specifics of establishing tetraalkylammonium ions near solvation' in solvents with a spatial network of h-bonds.....	28
Savvova O. V., Ryabinin S. O., Voronov G. K., Fesenko O. I., Smirnova Yu.O. Investigation of the influence of mechanical properties on the armor resistance of subdomain glass crystalline materials	33
Pylypenko D., Rakitianska M., Komarov A. Substantiation of thr use of biotechnological test system based on <i>PARAMECIUM CAUDATUM</i> for control of toxicity and antioxinant properties	38
Nemah A., Donsky D.F., Nesterenko S.V. Examination of pitting corrosion in iraqi mineral water	47
Krasnopolsky Yu. Development of technologies for obtaining active pharmaceutical ingredients, medicinal and diagnostic preparations based on lipids in ukraine	53

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

ВІСНИК НАЦІОНАЛЬНОГО ПОЛІТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ».

СЕРІЯ: ХІМІЯ, ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ ТА ЕКОЛОГІЯ

Збірник наукових праць

№ 1 – 2020

Науковий редактор: д-р техн. наук, проф. І. М. Рищенко , НТУ «ХПІ», Україна.

Відповідальний редактор: канд. техн. наук, доц. О. О. Гапонова, НТУ «ХПІ», Україна.

Технічний редактор: О. Є. Дєлова

Відповідальний за випуск В. П. Шайда, канд. техн. наук

Адреса редакції та видавництва: 61002, Харків, вул.. Кирпичова, 2, НТУ «ХПІ»
Навчально-науковий інститут хімічних технологій та інженерії (ННІ ХТІ)
Тел.. (057)707-60-96, e-mail: redaktor.ccte.0821@gmail.com.

Свідоцтво про державну реєстрацію КВ №23780-13620Р від 14.02.2019

Підп. до друку 28.05.2020. Формат 60×80 1/8. Папір офсетний.
Друк офсетний. Гарнітура Times. Умов. друк. арк. 8,55.
Тираж 100 прим. Зам. № 89. Ціна договірна.

Друк ФОП Завочкин Д.Л., м. Харків, вул. Плеханівська, 16