

ISSN 2415-7058 (Print)
ISSN 2415-7066 (Online)

Вестник Донецкого национального университета



НАУЧНЫЙ
ЖУРНАЛ
*Основан
в 1997 году*

Серия А
**Естественные
науки**

4/2024

Редакционная коллегия журнала «Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки»

Главный редактор – д-р физ.-мат. наук, проф. *С.В. Беспалова*.

Зам. главного редактора – д-р биол. наук, проф. *О.С. Горецкий*.

Ответственный секретарь – канд. физ.-мат. наук *М.В. Фоменко*.

Члены редколлегии: д-р биол. наук, проф. *В.В. Акатов*, д-р хим. наук, проф. *А.С. Алемасова*; д-р биол. наук, проф. *В.Г. Артюхов*; канд. хим. наук, доц. *О.В. Баранова*; канд. хим. наук, доц. *С.Г. Бахтин*; д-р хим. наук, доц. *Н.И. Белая*; канд. хим. наук, доц. *А.В. Белый*; д-р философии, проф. *С.В. Белый*; д-р пед. наук, доц. *Т.В. Вардун*; д-р физ.-мат. наук, проф. *Вал.В. Волчков*; д-р физ.-мат. наук, проф. *Вит.В. Волчков*; д-р биол. наук, проф. *А.З. Глухов*; д-р физ.-мат. наук, проф. *А.С. Гольцев*; д-р биол. наук, доц. *С.Н. Горбов*; д-р физ.-мат. наук, проф. *Г.В. Горр*; д-р хим. наук, проф. *А.В. Гулевская*; д-р биол. наук, доц. *Т.В. Денисова*; д-р хим. наук, проф. *В.Д. Дяченко*; д-р физ.-мат. наук, проф. *В.П. Заставный*; д-р физ.-мат. наук, доц. *А.В. Зыза*; д-р геогр. наук, проф. *К.Ш. Казеев*; д-р биол. наук, проф. *В.Н. Калаев*; канд. биол. наук, доц. *Е.А. Калаева*; д-р физ.-мат. наук, проф. *С.А. Калоеров*; д-р биол. наук, с.н.с. *О.Е. Клименко*; д-р с-х наук, проф. *С.И. Колесников*; д-р физ.-мат. наук, доц. *Б.И. Коносевиц*; канд. биол. наук *В.О. Корниенко*; д-р хим. наук, проф. *Т.П. Кустова*; д-р биол. наук, доц. *Е.В. Лопатина*; д-р хим. наук, проф. *В.М. Михальчук*; д-р физ.-мат. наук, доц. *И.А. Моисеенко*; д-р биол. наук, проф. *И.В. Мухина*; д-р физ.-мат. наук, доц. *Р.Н. Нескородев*; д-р биол. наук, проф. *В.Б. Павленко*; д-р биол. наук, доц. *С.В. Погодина*; канд. биол. наук, доц. *А.И. Сафонов*; д-р биол. наук, проф. *В.И. Соболев*; д-р техн. наук, проф. *В.И. Сторожев*; канд. мед. наук, доц. *В.В. Труш*; д-р хим. наук *Т.Г. Тюрин*; д-р биол. наук, доц. *М.Г. Холявка*; д-р хим. наук, доц. *И.Н. Щербаков*.

The Editorial Board of the journal “Bulletin of Donetsk National University. Series A: Natural Sciences”

The Editor-in-Chief – Dr. of phys. and math., prof. *S.V. Bepalova*.

The Deputy of the Editor-in-Chief – Dr. of biol., prof. *O.S. Goretskii*.

Executive Secretary – Cand. of phys. and math. *M.V. Fomenko*.

The Members of the Editorial Board: Dr. of biol., prof. *V.V. Akatov*; Dr. of chem., prof. *A.S. Alemasova*; Dr. of biol., prof. *V.G. Artyuhov*; Cand. of chem., docent *O.V. Baranova*; Cand. of chem., docent *S.G. Bahtin*; Dr. of chem., docent *N.I. Belaya*; Cand. of chem., docent *A.V. Belyj*; Dr. of philosophy, prof. *S.V. Belyi*; Dr. of Ped. docent *T.V. Varduni*; Dr. of phys. and math., prof. *Val.V. Volchkov*; Dr. of phys. and math., prof. *Vit.V. Volchkov*; Dr. of biol., prof. *A.Z. Glukhov*; Dr. of phys. and math., prof. *A.S. Goltsev*; Dr. of biol., docent *S.N. Gorbov*; Dr. of phys. and math., prof. *G.V. Gorr*; Dr. of chem., prof. *A.V. Gulevskaya*; Dr. of biol., docent *T.V. Denisova*; Dr. of chem., prof. *V.D. Dyachenko*; Dr. of phys. and math., prof. *V.P. Zastavnyj*; Dr. of phys. and math., docent *A.V. Zyza*; Dr. of geogr. prof. *K.Sh. Kazeev*; Dr. of biol., prof. *V.N. Kalaev*; Cand. of biol., docent *E.A. Kalaeva*; Dr. of phys. and math., prof. *S.A. Kaloerov*; Dr. of biol., s.r. *O.E. Klimenko*; Dr. of Agric. prof. *S.I. Kolesnikov*; Dr. of phys. and math., docent *B.I. Konosevich*; Cand. of biol. *V.O. Kornienko*; Dr. of chem., prof. *T.P. Kustova*; Dr. of biol., docent *E.V. Lopatina*; Dr. of chem., prof. *V.M. Mikhail'chuk*; Dr. of phys. and math., docent *I.A. Moiseyenko*; Dr. of biol., prof. *I.V. Muhina*; Dr. of phys. and math., docent *R.N. Neskorodev*; Dr. of biol., prof. *V.B. Pavlenko*; Dr. of biol., docent *S.V. Pogodina*; Cand. of biol., docent *A.I. Safonov*; Dr. of biol., prof. *V.I. Sobolev*; Dr. of tech., prof. *V.I. Storozhev*; Cand. of med., docent *V.V. Trush*; Dr. of chem. *T.G. Tyurina*, Dr. of biol., docent *M.G. Holyavka*, Dr. of chem., docent *I.N. Shcherbakov*.

Адрес редакции: ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет»
ул. Университетская, 24, г. Донецк, ДНР, РФ.

Тел: +7 (856) 302-92-56, 302-09-92. **E-mail:** vestnikdonnu_a@mail.ru **URL:** <http://donnu.ru/vestnikA>

С 09.04.2024 г. научный журнал «Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки» (далее – Журнал) включен в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (**Перечень ВАК РФ**) по следующим научным специальностям и соответствующим им отраслям науки:

физико-математические науки: 1.1.1. Вещественный, комплексный и функциональный анализ, 1.1.7. Теоретическая механика, динамика машин, 1.1.8. Механика деформируемого твердого тела;
химические науки: 1.4.3. Органическая химия, 1.4.4. Физическая химия;
биологические науки: 1.5.2. Биофизика, 1.5.5. Физиология человека и животных, 1.5.15. Экология, 1.5.19. Почвоведение.

Журнал включен в перечень **РИНЦ** (Лицензионный договор № 378-06/2016 от 24.06.2016 г.). Информация о статьях отражается в Реферативном журнале и Базах данных **ВИНИТИ РАН** (договор о сотрудничестве от 11.04.2011 г.).

*Издается по решению Ученого совета ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет»
Протокол № 13 от 03.12.2024 г.*

© ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», 2024

СОДЕРЖАНИЕ

Механика

- Глухов А. А.* Дисперсионные соотношения для сдвиговых волн в анизотропном функционально-градиентном слое с двухфакторной экспоненциальной поперечной неоднородностью по механическим характеристикам 5
- Горр Г. В., Мазнев А. В., Белоконь Т. В.* О резонансных прецессиях твердого тела с неподвижной точкой 11
- Зыза А. В., Нескородев Р. Н., Платонова Е. С.* Исследование уравнений движения гири в магнитном поле на основе полиномиальных решений 18

Химические науки

- Бахтин С. Г., Чарьяров А. В.* Спектрофотометрическое определение концентрации и нуклеофильности четвертичных аммониевых и фосфониевых солей на основе реакции нуклеофильного раскрытия эпоксидного цикла 26
- Верескун А. Д., Михальчук В. М., Лыга Р. И., Глазунова В. А., Николаева О. Ф., Радченко Д. Э.* Эпоксидно-титаноксидные нанокompозиты: синтез и свойства 33
- Кравченко Е. М., Дорошкевич В. С.* Экспериментальные и вычислительные методы определения коэффициентов экстинкции хинонов 44
- Сидоренко А. О., Игнатов А. В., Яблочкова Н. В.* Замещение свинца гадолинием в структуре $Pb_8Na_2(PO_4)_6$ и его влияние на электрофизические свойства твердых растворов 52
- Чабак И. Е., Михальчук В. М., Лыга Р. И., Петренко Л. В., Мальцева Н. А., Радченко Д. Э.* Эпоксидно-кремнеземные композиты и покрытия, содержащие ингибитор коррозии металлов – бензотриазол 61

Биологические науки

- Губарев А. А., Павлов В. Н., Легенький Ю. А., Сирюк Ю. А.* Численное моделирование перемещения магнитомаркированных биоклеток над пленкой, содержащей решетку цилиндрических магнитных доменов 73
- Павлов В. Н., Легенький Ю. А., Губарев А. А., Беспалова С. В.* Особенности управления движением магнитомаркированных клеток над решеткой цилиндрических магнитных доменов 83
- Сафонов А. И.* Атипичный морфогенез фитоиндикаторов в экологическом мониторинге Донецка 94

| | |
|---|-----|
| <i>Труш В. В., Соколов В. И.</i> Эффективность биотина в компенсации нарушений сократительной функции скелетной мышцы быстрого типа в экспериментах на крысах | 102 |
| <i>Чемерис О. В.</i> Получение ферментного препарата целлюлаз базидиомицета <i>Irpex lacteus</i> (Fr.) Fr. и исследование его свойств | 114 |
| <i>Чуфицкий С. В., Горбунов Р. И., Романчук С. М., Аникина Е. А.</i> Апробация методов флуориметрического определения фотосинтетической активности клеток фитопланктона | 119 |
| <i>Шавшина А. Н., Кара А. В., Светлаков О. Ю., Журавлев С. В.</i> Исследование механизма образования алюмо-кобальтовой шпинели методом самораспространяющегося взаимодействия | 128 |
| <i>Шевченко В. Н., Мальцева Т. А., Головки Л. С.</i> К вопросу о применении бактериоцинов как перспективной возможности замены антибактериальных средств в аквакультуре | 135 |

CONTENTS***Mechanics***

- Glukhov A. A.* Dispersion relations for shear waves in an anisotropic functional gradient layer with two-factor exponential transverse inhomogeneity in mechanical characteristics 5
- Gorr G. V., Mazniev A. V., Belokon T. V.* About resonant precessions of rigid bodies with a fixed point 11
- Zyza A. V., Neskorodev R.N., Platonova E.S.* Investigation of the gyrostat motion equations in magnetic field based on polynomial solutions 18

Chemical sciences

- Bakhtin S. G., Charyarov A. V.* Spectrophotometric determination of the concentration and nucleophilicity of quaternary ammonium and phosphonium salts based on the reaction of nucleophilic opening of the epoxide ring 26
- Vereskun A. D., Mikhal'chuk V. M., Lyga R. I., Glazunova V. A., Nikolaeva O. F., Radchenko D. E.* Epoxy-titanium oxide nanocomposites: synthesis and properties 33
- Kravchenko E. M., Doroshkevich V. S.* Experimental and computational methods for determining quinone extinction coefficients 44
- Sidorenko A. O., Ignatov A. V., Yablochkova N. V.* Substitution of lead for gadolinium in the $Pb_8Na_2(PO_4)_6$ structure and its effect on the electrophysical properties of solid solutions 52
- Chabak I. E., Mikhal'chuk V. M., Lyga R. I., Petrenko L. V., Maltseva N. A., Radchenko D. E.* Epoxy-silica composites and coatings containing metal corrosion inhibitor – benzotriazole.... 61

Biological sciences

- Gubarev A. A., Pavlov V. N., Legenkiy Y. A., Siryuk J. A.* Numerical simulation of the movement of magnetic marker biocells over a film containing a grid of magnetic bubbles 73
- Pavlov V. N., Legenkiy Y. A., Gubarev A. A., Bepalova S. V.* Features of control of the direction of movement of magnetomarked cells over a lattice of magnetic bubbles 83
- Safonov A. I.* Atypical morphogenesis of phytoindicators in the environmental monitoring of Donetsk 94
- Trush V. V., Sobolev V. I.* Efficiency of biotin in compensation of disorders of contractile function of fast-type skeletal muscle in experiments on rats 102

| | |
|---|-----|
| <i>Chemeris O. V.</i> Isolation and study of some properties of the enzyme preparation cellulase of basidiomycete <i>Irpex lacteus</i> (Fr.) Fr. | 114 |
| <i>Chufitsky S. V., Gorbunov R. I., Romanchuk S. M., Anikina E. A.</i> Approbation of methods for fluorimetric determination of photosynthetic activity of phytoplankton cells | 119 |
| <i>Shavshina A. N., Kara A. V., Svetlakov O. Y., Zhuravlev S. V.</i> Investigation of the mechanism of formation of alumina cobalt spinel by the method of self-propagating interaction | 128 |
| <i>Shevchenko V. N., Maltseva T. A., Golovko L. S.</i> On the use of bacteriocins as a promising option to replace antibacterial agents in aquaculture | 135 |

МЕХАНИКА

УДК 539.3:534.1

DOI: 10.5281/zenodo.14138063

EDN: VREMUM

**ДИСПЕРСИОННЫЕ СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ СДВИГОВЫХ ВОЛН
В АНИЗОТРОПНОМ ФУНКЦИОНАЛЬНО-ГРАДИЕНТНОМ СЛОЕ
С ДВУХФАКТОРНОЙ ЭКСПОНЕНЦИАЛЬНОЙ ПОПЕРЕЧНОЙ
НЕОДНОРОДНОСТЬЮ ПО МЕХАНИЧЕСКИМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ**

© 2024. А. А. Глухов

В данной статье построено решение задачи о распространении горизонтально поляризованных сдвиговых упругих волн вдоль произвольно ориентированного направления в плоскости слоя из функционально-градиентного трансверсально-изотропного материала с различными экспоненциальными законами изменения физико-механических характеристик.

Ключевые слова: функционально-градиентные трансверсально-изотропные материалы, двухфакторная экспоненциальная неоднородность, итерационные алгоритмы интегрирования, дисперсионные уравнения.

Введение. Процессы распространения волн деформаций в упругих телах и элементах конструкций в форме слоя с различными особенностями физико-механических свойств и геометрического строения являются одними из важнейших и масштабных по разнообразию классами объектов исследований в механике деформируемого твердого тела [1]. Отдельный интерес представляют задачи о распространении упругих волн в функционально-градиентных материалах [2], непрерывная неоднородность которых по толщине обусловлена химическим составом, микроструктурой или порядком расположения атомов, зависящим от положения. Создаваемые на базе применения аддитивных технологий 3D печати конструкционные элементы из функционально-градиентных материалов получают все более широкое и эффективное применение в таких современных научно-технических отраслях как электроника и приборостроение. Для описания поперечной неоднородности функционально-градиентных материалов могут быть использованы различные модификации линейных, тригонометрических, степенных, а также экспоненциальных функций. Решения задач волновой механики, в которых все физико-механические характеристики материала изменяются по толщине согласно одному экспоненциальному закону, в достаточной степени представлены в работах целого ряда зарубежных авторов [3–5]. Однако актуальной темой для исследования остается вариант задачи о распространении упругих волн в материале, неоднородность которого описывается различными экспоненциальными законами для двух и более характеристик.

В данном контексте, целью настоящей работы является получение аналитической формы дисперсионных соотношений, описывающих закономерности распространения нормальных SH-волн в трансверсально-изотропном функционально-градиентном слое из функционально-градиентного трансверсально-изотропного материала с двумя различными экспоненциальными законами изменения физико-механических характеристик.

Постановка задачи. Рассматривается упругий трансверсально-изотропный слой, представления для модулей упругости $c_{ij}(x_3)$ и плотности $\rho(x_3)$ материала

которого соответственно имеют вид

$$c_{44}(x_3) = c_{440} \exp(\lambda_1 x_3), \quad c_{66}(x_3) = c_{660} \exp(\lambda_2 x_3), \quad \rho(x_3) = \rho_0 \exp(\lambda_2 x_3), \quad (1)$$

где λ_1, λ_2 – действительные значения параметров неоднородности. Уравнение стационарного динамического деформирования волновода в случае распространяющихся вдоль координатного направления Ox_1 сдвиговых горизонтально поляризованных волн с циклической частотой ω , волновым числом k и комплексной функцией напряженности

$$u_2(x_1, x_3, t) = u_{20}(x_3) \exp(-i(\omega t - kx_1)) \quad (2)$$

записывается как результат подстановки соотношений

$$\sigma_{23} = c_{44} \partial_3 u_2, \quad \sigma_{12} = c_{66} \partial_1 u_2 \quad (3)$$

в соответствующее динамическое уравнение упругой среды

$$\partial_1 \sigma_{12} + \partial_3 \sigma_{23} - \rho \ddot{u}_2 = 0, \quad \partial_j = \partial / \partial x_j. \quad (4)$$

С учетом представлений (1) и (2) оно принимает вид

$$e^{\lambda_1 x_3} (c_{440} \partial_3^2 u_{20}(x_3) + c_{440} \lambda_1 \partial_3 u_{20}(x_3)) + e^{\lambda_2 x_3} (\rho_0 \omega^2 - c_{660} k^2) u_{20}(x) = 0, \quad \partial_3 = \partial / \partial x_3. \quad (5)$$

Применительно к исследуемому волновому процессу могут быть рассмотрены следующие варианты граничных условий на гранях слоя $x_3 = 0, x_3 = h$:

жесткое закрепление обеих граней

$$u_{20}(0) = u_{20}(h) = 0; \quad (6)$$

обе грани свободны

$$\sigma_{230}(0) = \sigma_{230}(h) = 0; \quad (7)$$

грань $x_3 = 0$ свободна, а грань $x_3 = h$ жестко закреплена

$$\sigma_{230}(0) = u_{20}(h) = 0; \quad (8)$$

грань $x_3 = 0$ жестко закреплена, а грань $x_3 = h$ свободна

$$u_{20}(0) = \sigma_{230}(h) = 0. \quad (9)$$

Интегрирование уравнения волнового деформирования. Уравнение (5) после введения обозначений

$$u_{20}(x_3) = f(x_3), \quad \alpha = \lambda_1, \quad \beta = (c_{660} k^2 - \rho_0 \omega^2) / c_{440}, \quad \lambda = \lambda_2 - \lambda_1 \quad (10)$$

записывается в форме

$$f'' + \alpha f' = \beta e^{\lambda x_3} f. \quad (11)$$

Для интегрирования (11) может быть применен итерационный алгоритм [6–9], в рамках которого

$$f = f_0 + f_1 + f_2 + f_3 + \dots + f_p + \dots, \quad (12)$$

$$f_0'' + \alpha f_0' = 0, \quad f_1'' + \alpha f_1' = \beta e^{\lambda x_3} f_0, \quad \dots, \quad f_p'' + \alpha f_p' = \beta e^{\lambda x_3} f_{p-1} \quad (p = \overline{1, \infty}). \quad (13)$$

Соответственно, при выборе для начального приближения решения однородного уравнения $f'' + \alpha f' = 0$

$$f_0(x_3) = C_{10}e^{-\alpha x_3} + C_{20}, \quad (14)$$

с произвольными коэффициентами C_{j0} , далее строятся два базисных частных решения $f^{(j)}(x_3)$ уравнения (5), отвечающие выбору

$$f_{01}(x_3) = e^{-\alpha x_3}, \quad f_{02}(x_3) = 1. \quad (15)$$

В случае выбора начального приближения $f_{01}(x_3)$

$$f_{p1} = A_{p1}e^{(p\lambda-\alpha)x_3}, \quad A_{p1} = \beta^p ((p\lambda - \alpha)^2 + \alpha(p\lambda - \alpha))^{-1} A_{p-1,1}, \quad A_{01} = 1, \quad (16)$$

или

$$f^{(1)}(x_3) = e^{-\alpha x_3} + \sum_{p=1}^{\infty} A_{p1}e^{(p\lambda-\alpha)x_3}, \quad (17)$$

$$A_{p1} = \beta^p \prod_{q=1}^p ((q\lambda - \alpha)^2 + \alpha(q\lambda - \alpha))^{-1}. \quad (18)$$

В случае выбора начального приближения $f_{02}(x_3)$

$$f_{p2} = A_{p2}e^{p\lambda x_3}, \quad A_{p2} = \beta^p (p\lambda)^{-2} A_{p-1,2}, \quad A_{02} = 1, \quad (19)$$

или

$$f^{(2)}(x_3) = 1 + \sum_{p=1}^{\infty} A_{p2}e^{p\lambda x_3}, \quad (20)$$

$$A_{p2} = \beta^p \prod_{q=1}^p (q\lambda)^{-2}. \quad (21)$$

Таким образом, амплитудная функция перемещений, являющаяся решением уравнения (5), записывается в виде

$$u_{20}(x_3) = C_1 f^{(1)}(x_3) + C_2 f^{(2)}(x_3). \quad (22)$$

Выражение для амплитудной функции динамического напряжения σ_{23} в исследуемых волновых полях может быть записано в форме

$$\sigma_{230}(x_3) = c_{440} \exp(\lambda_c x_3) u'_{20}(x_3) = c_{440} \exp(\lambda_c x_3) (C_1 (f^{(1)}(x_3))' + C_2 (f^{(2)}(x_3))'). \quad (23)$$

Численный анализ дисперсионных соотношений для SH-волн. В итоге, дисперсионные уравнения для нормальных волн исследуемого типа в случае задания на гранях слоя краевых условий (6)–(8) и (9) могут быть записаны соответственно в формах

$$f^{(1)}(0)f^{(2)}(h) - f^{(2)}(0)f^{(1)}(h) = 0, \quad (24)$$

$$(f^{(1)}(0))'(f^{(2)}(h))' - (f^{(2)}(0))'(f^{(1)}(h))' = 0, \quad (25)$$

$$(f^{(1)}(0))'f^{(2)}(h) - (f^{(2)}(0))'f^{(1)}(h) = 0, \quad (26)$$

$$f^{(1)}(0)(f^{(2)}(h))' - f^{(2)}(0)(f^{(1)}(h))' = 0. \quad (27)$$

На рис. 1–3 изображены фрагменты действительных ветвей спектра на диаграммах дисперсионных кривых для функционально-градиентного слоя, имеющего свободные грани (25), со значениями параметров c_{440} , c_{660} , ρ_0 , отвечающими керамике «цирконат-титанат свинца» [10] для случаев $\lambda_1 = 0$, а λ_2 принимает значения 3, 5, 7 соответственно.

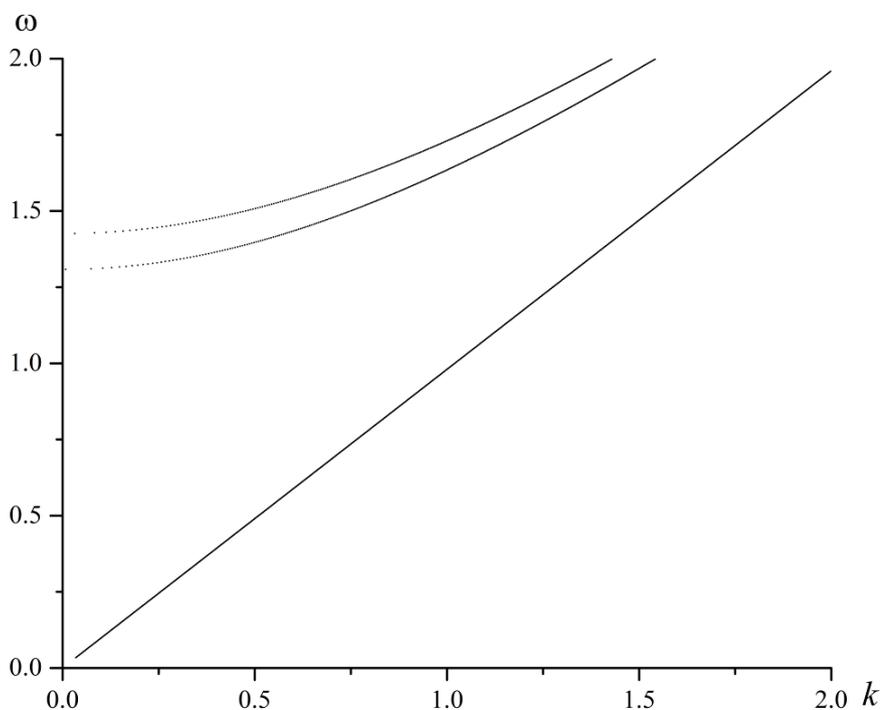


Рис. 1

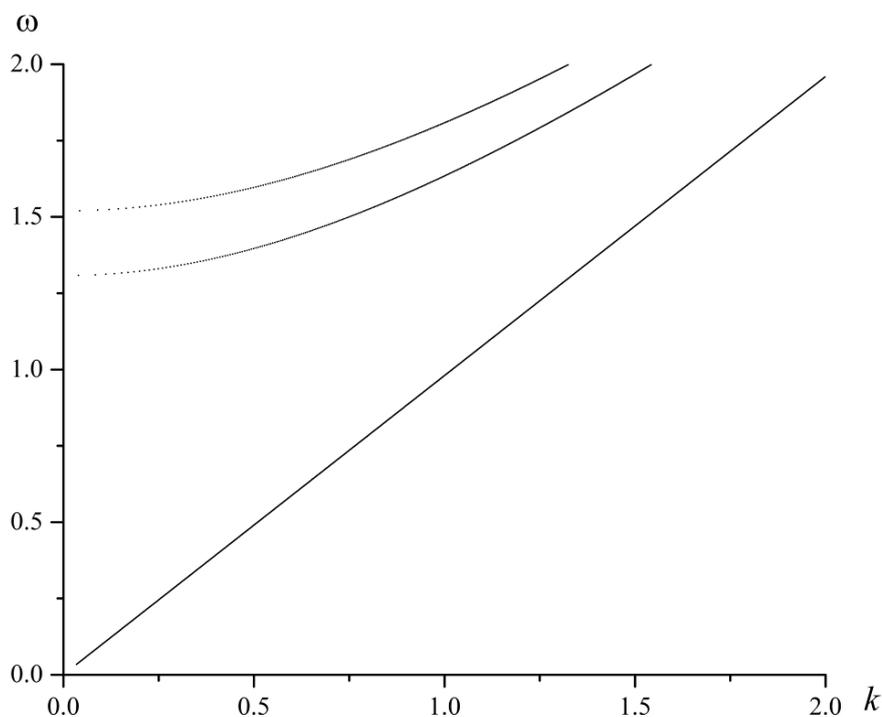


Рис. 2

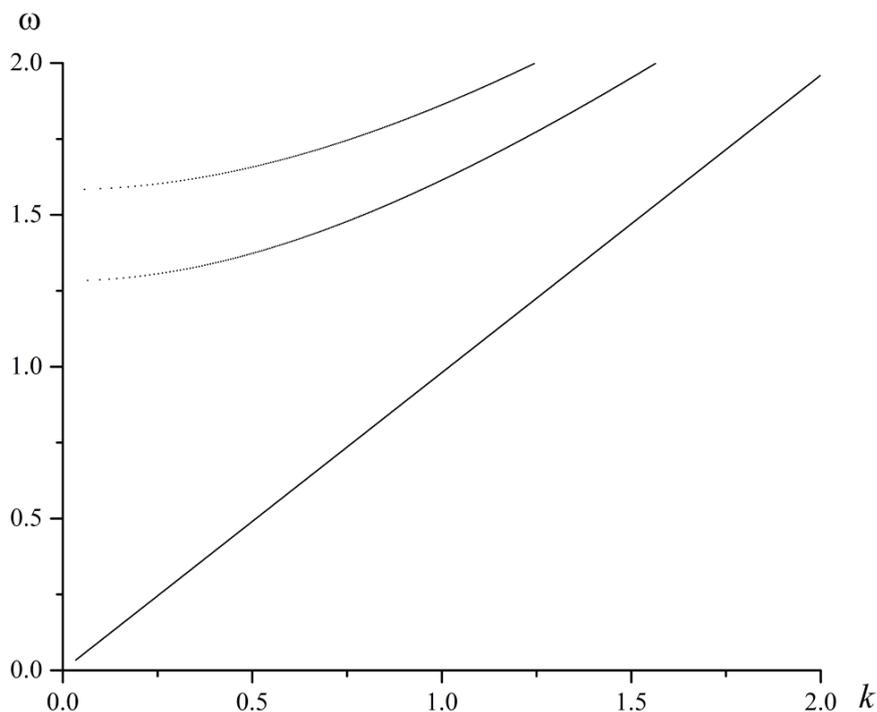


Рис. 3

Выводы. Полученные дисперсионные соотношения являются основой для анализа спектральных характеристик нормальных горизонтально поляризованных сдвиговых упругих волн, распространяющихся вдоль произвольно ориентированного направления в плоскости слоя из функционально-градиентного трансверсально-изотропного материала с различными экспоненциальными законами изменения модулей упругости и параметра плотности по толщине слоя.

Исследования проводились в ФГБОУ ВО «ДонГУ» в рамках государственного задания (номер государственной регистрации 124012400354-0).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Упругие волноводы: история и современность / В. В. Мелешко, А. А. Бондаренко, С. А. Довгий, А. Н. Трофимчук, Г. Я. ван Хейст // Математические методы и физико-механические поля. – 2008. – Т. 51, № 2. – С. 86–104.
2. FGM: Design, processing and applications / Y. Miyamoto, W. A. Kaysser, B. N. Rabin et al. – Dordrecht: Kluwer Academic, 1999. – 434 p.
3. Ding, S. Mode-I crack problem for functionally graded layered structures / S. Ding, X. Li // International Journal of Fracture. – 2011. – V. 168, No 2. – P. 209-226. – DOI: 10.1007/s10704-010-9575-5.
4. Meguid, S. A. On the dynamic propagation of a finite crack in functionally graded materials / S. A. Meguid, X. D. Wang, L. Y. Jiang // Engineering Fracture Mechanics. – 2002. – V. 69, No 14-16. – P. 1753-1768. – DOI: 10.1016/S0013-7944(02)00046-2.
5. Yang, Y. H. Non-destructive detection of a circular cavity in a finite functionally graded material layer using anti-plane shear waves / Y. H. Yang, L.-Z. Wu, X.-Q. Fang. // J. Nondestructive Eval. – 2010. – V. 29. – P. 233-240. – DOI: 10.1007/s10921-010-0081-5.
6. Болнокин, В. Е. Анализ модели распространения сдвиговых упругих волн в полубесконечном трансверсально-изотропном функционально-градиентном геомассиве / В. Е. Болнокин, А. А. Глухов, В. И. Сторожев // Журнал теоретической и прикладной механики. – 2022. – № 3 (80). – С. 14–19. – DOI: 10.24412/0136-4545-2022-3-14-19.
7. Болнокин, В.Е. Интегрирование уравнения распространения волн сдвига в функционально градиентном полупространстве с приграничной локализацией зоны неоднородности физико-механических свойств / В.Е. Болнокин, А.А. Глухов, В.И. Сторожев // Донецкие чтения 2022:

образование, наука, инновации, культура и вызовы современности: Материалы VII Международной научной конференции, посвящённой 85-летию Донецкого национального университета (Донецк, 27–28 октября 2022 г.). – Том 1: Механико-математические, компьютерные науки, управление. – Донецк: Изд-во ДонНУ, 2022. – С. 38–40.

8. Глухов, А. А. Интегрирование системы уравнений распространения произвольно ориентированных трехпарциальных поверхностных волн в функционально-градиентном ортотропном полупространстве / А. А. Глухов, В. И. Сторожев, В. А. Шалдырван // Журнал теоретической и прикладной механики. – 2022. – № 4 (81). – С. 15–22. – DOI: 10.24412/0136-4545-2022-4-15-22.
9. Глухов, А. А. Дисперсионные соотношения для нормальных SH-волн в трансверсально-изотропном слое с разнотипной экспоненциальной поперечной неоднородностью по механическим характеристикам / А. А. Глухов, М. Н. Пачева // Тезисы докладов Всероссийской конференции «Математическое моделирование в механике», посвящённой 50-летию ИВМ СО РАН. – Красноярск, 2024. – С. 38–40.
10. Сторожев, В. И. Дисперсия нормальных сдвиговых волн в функционально-градиентном трансверсально-изотропном слое / В. И. Сторожев, А. А. Глухов // Вестник Донецкого национального университета. Серия А. Естественные науки. – 2024. – № 1. – С. 58–64. – DOI: 10.5281/zenodo.12531960. – EDN: GCZGRS.

Поступила в редакцию 02.10.2024 г.

DISPERSION RELATIONS FOR SHEAR WAVES IN AN ANISOTROPIC FUNCTIONAL GRADIENT LAYER WITH TWO-FACTOR EXPONENTIAL TRANSVERSE INHOMOGENEITY IN MECHANICAL CHARACTERISTICS

A.A. Glukhov

In this article, a solution is constructed to the problem of the propagation of horizontally polarized shear elastic waves along an arbitrarily oriented direction in the plane of a layer of a functionally gradient transversally isotropic material with various exponential laws of change in physical and mechanical characteristics.

Keywords: functionally gradient transversally isotropic materials, two-factor exponential heterogeneity, iterative integration algorithms, dispersion equations.

Глухов Антон Александрович

аспирант, кафедра теории упругости
и вычислительной математики им. акад.
А.С. Космодамианского, факультет математики
и информационных технологий,
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: antonglukhov2012@yandex.com
AuthorID: 1230442

Glukhov Anton Alexandrovich

Postgraduate, Chair of Theory of Elasticity and
Computational Mathematics named after Academician
A.S. Kosmodamiansky, Faculty of Mathematics and
Information Technologies, Donetsk State University,
Donetsk, DPR, Russia.
E-mail: antonglukhov2012@yandex.com
AuthorID: 1230442

О РЕЗОНАНСНЫХ ПРЕЦЕССИЯХ ТВЕРДОГО ТЕЛА С НЕПОДВИЖНОЙ ТОЧКОЙ

© 2024. Г. В. Горр, А. В. Мазнев, Т. В. Белоконь

В статье рассмотрена задача о движении динамически симметричного твердого тела с неподвижной точкой в силовом поле, которое является суперпозицией трех однородных силовых полей. Изучен вопрос о существовании резонансных прецессий, характеризующихся соизмеримостью скоростей прецессии и собственного вращения тела. Доказано, что не существует резонансных прецессий вида $\dot{\psi} = n\dot{\phi}$ динамически симметричного тела в случае $n \in N$ ($N > 2$).

Ключевые слова: прецессии; однородные силовые поля; резонансы; динамическая симметрия.

Введение. Динамика твердого тела с неподвижной точкой развивалась в нескольких направлениях, которые связаны с механической моделью, со свойствами действующих сил и другими характеристиками свойств движения. Ж. Даламбер, Л. Эйлер, С.В. Ковалевская и другие ученые изучали движение твердого тела под действием силы тяжести. Обзор основных результатов, полученных в динамике твердого тела, изложен в книге [1].

Регулярные прецессии являются рабочими режимами многих конструкций современной техники (роботы, ракеты, космические и навигационные приборы и другие). Эти движения характеризуются следующими свойствами: угол между осью симметрии тела и некоторой, неподвижной в пространстве осью, постоянен; скорость собственного вращения тела и скорость прецессии не зависят от времени. Примером регулярной прецессии может служить движение волчка Лагранжа в поле силы тяжести, которое описано во многих учебниках по теоретической механике. Обзор основных результатов, полученных в динамике твердого тела в области исследования прецессий, приведен в монографии [2].

В данной статье изучаются резонансные прецессии в задаче о движении тела под действием трех однородных силовых полей. Поскольку случаи резонансных прецессий тела в классической задаче имеют место (например, в решении Д. Гриоли [3] скорость прецессии тела равна его скорости собственного вращения), то актуальность исследований резонансных прецессий тела в тройном однородном поле сил очевидна.

Статья посвящена решению вопроса о возможности существования резонансных прецессий динамически симметричного тела вида $\dot{\psi} = n\dot{\phi}$ в случае $n \in N$ ($N > 2$) ($\dot{\psi}$ – скорость прецессии, $\dot{\phi}$ – скорость собственного вращения).

1. Постановка задачи. Рассмотрим движение твердого тела, имеющего неподвижную точку в силовом поле, которое является суперпозицией трех однородных и постоянных силовых полей. Обозначим через γ , $\gamma^{(1)}$, $\gamma^{(2)}$ – единичные векторы, характеризующие направления сил P, P_1, P_2 каждого из полей; C, C_1, C_2 – центры приведения сил; $s = P \cdot OC$, $r = P_1 \cdot OC_1$, $p = P_2 \cdot OC_2$; $Oxuz$ – подвижная система координат; O – неподвижная точка. Пусть тензор инерции тела в системе $Oxuz$ имеет значение $A = (A_{ij})$, ($i, j = \overline{1,3}$). Тело вращается вокруг точки O с угловой скоростью $\omega = \omega_1 i_1 + \omega_2 i_2 + \omega_3 i_3$ (i_1, i_2, i_3 – единичные векторы системы $Oxuz$). Для векторов s, r, p запишем соотношения

$$s = s_1 i_1 + s_2 i_2 + s_3 i_3, \quad r = r_1 i_1 + r_2 i_2 + r_3 i_3, \quad p = p_1 i_1 + p_2 i_2 + p_3 i_3. \quad (1.1)$$

Тогда уравнения движения тела представим в виде

$$A\dot{\boldsymbol{\omega}} = A\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{\omega} + \mathbf{s} \times \boldsymbol{\gamma} + \mathbf{r} \times \boldsymbol{\gamma}^{(1)} + \mathbf{p} \times \boldsymbol{\gamma}^{(2)}, \quad (1.2)$$

$$\dot{\boldsymbol{\gamma}} = \boldsymbol{\gamma} \times \boldsymbol{\omega}, \quad \dot{\boldsymbol{\gamma}}^{(1)} = \boldsymbol{\gamma}^{(1)} \times \boldsymbol{\omega}, \quad \dot{\boldsymbol{\gamma}}^{(2)} = \boldsymbol{\gamma}^{(2)} \times \boldsymbol{\omega}, \quad (1.3)$$

где точка над переменными $\boldsymbol{\omega}$, $\boldsymbol{\gamma}$, $\boldsymbol{\gamma}^{(1)}$, $\boldsymbol{\gamma}^{(2)}$ обозначает дифференцирование по времени t . В формулах (1.2), (1.3) полагаем

$$\boldsymbol{\gamma} \cdot \boldsymbol{\gamma}^{(1)} = 0, \quad \boldsymbol{\gamma}^{(2)} = \boldsymbol{\gamma} \times \boldsymbol{\gamma}^{(1)}, \quad |\boldsymbol{\gamma}| = 1, \quad |\boldsymbol{\gamma}^{(1)}| = 1, \quad (1.4)$$

то есть, направления силовых полей будем характеризовать тройкой единичных, взаимно перпендикулярных векторов $\boldsymbol{\gamma}$, $\boldsymbol{\gamma}^{(i)}$ ($i = \overline{1,2}$). Тогда очевидны равенства $\mathbf{P} = P\boldsymbol{\gamma}$, $\mathbf{P}_i = P_i\boldsymbol{\gamma}^{(i)}$ ($i = \overline{1,2}$).

Рассмотрим прецессии тела относительно вектора $\boldsymbol{\gamma}$. Они характеризуются инвариантным соотношением (ИС)

$$\mathbf{a} \cdot \boldsymbol{\gamma} = a_0 \quad (a_0 = \cos\theta_0), \quad (1.5)$$

где θ_0 – угол между векторами \mathbf{a} и $\boldsymbol{\gamma}$ ($\dot{\mathbf{a}} = \mathbf{0}$, $|\mathbf{a}| = 1$). Вектор угловой скорости тела на ИС (1.5) представим так

$$\boldsymbol{\omega} = \dot{\varphi} \mathbf{a} + \dot{\psi} \boldsymbol{\gamma}. \quad (1.6)$$

Переменные φ, ψ и постоянную θ_0 можно трактовать как углы Эйлера. Следуя [4,5], запишем значение вектора $\boldsymbol{\gamma}^{(1)}$

$$\boldsymbol{\gamma}^{(1)} = b_0 [a_0 \boldsymbol{\gamma} \sin(\psi + \psi_0) - \mathbf{a} \sin(\psi + \psi_0) + (\mathbf{a} \times \boldsymbol{\gamma}) \cos(\psi + \psi_0)], \quad (1.7)$$

где $b_0 = \frac{1}{a'_0}$ ($a'_0 = \sin\theta_0$), ψ_0 – постоянная.

Значение вектора $\boldsymbol{\gamma}^{(2)}$ найдем по второй формуле системы (1.4)

$$\boldsymbol{\gamma}^{(2)} = b_0 [\mathbf{a} \cos(\psi + \psi_0) - a_0 \boldsymbol{\gamma} \cos(\psi + \psi_0) + (\mathbf{a} \times \boldsymbol{\gamma}) \sin(\psi + \psi_0)] \quad (1.8)$$

Таким образом, при получении (1.7), (1.8) полагалось, что $\mathbf{a} \times \boldsymbol{\gamma} \neq \mathbf{0}$, то есть случай равномерных вращений тела исключаем из рассмотрения. Подвижную систему координат выберем следующим образом - направим вектор \mathbf{i}_3 по вектору \mathbf{a} . Тогда на основании ИС (1.5), первого уравнения из (1.3) имеем [4]

$$\boldsymbol{\gamma} = a'_0 \sin\varphi \cdot \mathbf{i}_1 + a'_0 \cos\varphi \cdot \mathbf{i}_2 + a_0 \mathbf{i}_3, \quad (\mathbf{i}_3 = \mathbf{a}). \quad (1.9)$$

В качестве единичных векторов неподвижной системы координат $O\xi\eta\zeta$ примем векторы $\boldsymbol{\gamma}$, $\boldsymbol{\gamma}^{(i)}$ ($i = \overline{1,2}$). Тогда, в силу соотношений (1.6), (1.9), подвижный и неподвижный годографы вектора $\boldsymbol{\omega}$ запишем в виде

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\omega} &= a'_0 \dot{\psi} \sin\varphi \cdot \mathbf{i}_1 + a'_0 \dot{\psi} \cos\varphi \cdot \mathbf{i}_2 + (\dot{\varphi} + a_0 \dot{\psi}) \mathbf{i}_3, \\ \boldsymbol{\omega} &= a'_0 \dot{\psi} \sin\psi \cdot \boldsymbol{\gamma} - a'_0 \dot{\psi} \cos\psi \cdot \boldsymbol{\gamma}^{(1)} + (a_0 \dot{\varphi} + \dot{\psi}) \boldsymbol{\gamma}^{(2)}. \end{aligned} \quad (1.10)$$

Замечание. Уравнения (1.2), (1.3) имеют интеграл энергии

$$A\boldsymbol{\omega} \cdot \boldsymbol{\omega} - 2(\mathbf{s} \cdot \boldsymbol{\gamma} + \mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\gamma}^{(1)} + \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\gamma}^{(2)}) = 2E. \quad (1.11)$$

В работе [6] рассмотрен случай существования резонансных прецессий в задаче о движении твердого тела в трех однородных силовых полях, когда скорость прецессии и скорость собственного вращения тела совпадают $\dot{\psi} = \dot{\varphi}$. Построено новое решение

уравнений движения твердого тела, которое выражается в виде эллиптических функций времени. В работе [6] предполагалось дальнейшее изучение прецессий вида $\dot{\psi} = 2\dot{\phi}$, $\dot{\phi} = 2\dot{\psi}$. В данной статье доказано, что резонансных прецессий вида $\dot{\psi} = n\dot{\phi}$ при $n \in N$ ($N > 2$) не существует.

2. О несуществовании прецессий $\dot{\psi} = n\dot{\phi}$ динамически симметричного тела в случае $n \in N$ ($N > 2$).

Введем обозначения

$$\begin{aligned}
 f_0(\varphi) &= a'_0(s_1 \sin \varphi + s_2 \cos \varphi) + a_0 s_3, \\
 \tilde{f}_0(\varphi) &= a'_0(s_2 \sin \varphi - s_1 \cos \varphi), \\
 f_1(\varphi) &= a'_0[(a_0 r_1 + p_2) \sin \varphi + (a_0 r_2 - p_1) \cos \varphi - a'_0 r_3], \\
 f_2(\varphi) &= a'_0[(r_2 - a_0 r_1) \sin \varphi - (a_0 p_2 + r_1) \cos \varphi + a'_0 p_3], \\
 f_3(\varphi) &= a'_0[(p_1 - a_0 r_2) \sin \varphi + (p_2 + a_0 r_1) \cos \varphi], \\
 f_4(\varphi) &= a'_0[(r_1 + a_0 p_2) \sin \varphi + (r_2 - a_0 p_1) \cos \varphi], \\
 f_5(\varphi) &= a'_0[a_0(s_1 \sin \varphi + s_2 \cos \varphi) - a'_0 s_3], \\
 f_6(\varphi) &= -a'_0[a'_0(r_1 \sin \varphi + r_2 \cos \varphi) + a_0 r_3], \\
 f_7(\varphi) &= a'_0[a'_0(p_1 \sin \varphi + p_2 \cos \varphi) + a_0 p_3].
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

Выполним преобразование уравнений (1.2) на ИС (1.5), (1.6). Внесем в уравнения (1.2) значение ω из (1.6) и рассмотрим полученное уравнение в базисе \mathbf{a} , $\boldsymbol{\gamma}$, $\mathbf{a} \times \boldsymbol{\gamma}$ с учетом (1.7), (1.8) и введенных обозначений (2.1)

$$\begin{aligned}
 \ddot{\phi}(A\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}) + \ddot{\psi}(A\mathbf{a} \cdot \boldsymbol{\gamma}) - \dot{\psi}^2[\mathbf{a} \cdot (A\boldsymbol{\gamma} \times \boldsymbol{\gamma})] + \tilde{f}_0(\varphi) - \\
 - b_0(f_3(\varphi) \sin(\psi + \psi_0) + f_4(\varphi) \cos(\psi + \psi_0)) = 0,
 \end{aligned} \tag{2.2}$$

$$\begin{aligned}
 \ddot{\phi}(A\mathbf{a} \cdot \boldsymbol{\gamma}) + \ddot{\psi}(A\boldsymbol{\gamma} \cdot \boldsymbol{\gamma}) + 2\dot{\phi}\dot{\psi}[\mathbf{a} \cdot (A\boldsymbol{\gamma} \times \boldsymbol{\gamma})] + \dot{\phi}^2[\boldsymbol{\gamma} \cdot (A\mathbf{a} \times \mathbf{a})] - \\
 - b_0(f_1(\varphi) \cos(\psi + \psi_0) - f_2(\varphi) \sin(\psi + \psi_0)) = 0,
 \end{aligned} \tag{2.3}$$

$$\begin{aligned}
 \ddot{\phi}[A\mathbf{a} \cdot (\boldsymbol{\gamma} \times \mathbf{a})] + \ddot{\psi}[A\boldsymbol{\gamma} \cdot (\mathbf{a} \times \boldsymbol{\gamma})] + \dot{\phi}\dot{\psi}[2(A\boldsymbol{\gamma} \cdot \boldsymbol{\gamma}) - a_0'^2 \text{Sp}(A) - 2a_0(A\mathbf{a} \cdot \boldsymbol{\gamma})] + \\
 + \dot{\phi}^2[(A\mathbf{a} \cdot \boldsymbol{\gamma}) - a_0(A\mathbf{a} \cdot \mathbf{a})] + \dot{\psi}^2[a_0(A\boldsymbol{\gamma} \cdot \boldsymbol{\gamma}) - (A\mathbf{a} \cdot \boldsymbol{\gamma})] + \\
 + f_5(\varphi) + f_6(\varphi) \sin(\psi + \psi_0) + f_7(\varphi) \cos(\psi + \psi_0) = 0.
 \end{aligned} \tag{2.4}$$

Распишем интеграл (1.11) на ИС (1.5) с учетом значений $\boldsymbol{\gamma}^{(1)}$, $\boldsymbol{\gamma}^{(2)}$ из (1.7), (1.8) и обозначений (2.1)

$$\begin{aligned}
 (A\mathbf{a} \cdot \mathbf{a})\dot{\phi}^2 + 2(A\mathbf{a} \cdot \boldsymbol{\gamma})\dot{\phi}\dot{\psi} + (A\boldsymbol{\gamma} \cdot \boldsymbol{\gamma})\dot{\psi}^2 - 2[f_0(\varphi) + \\
 + b_0(f_1(\varphi) \sin(\psi + \psi_0) + f_2(\varphi) \cos(\psi + \psi_0))] = 2E.
 \end{aligned} \tag{2.5}$$

Введем обозначения

$$\begin{aligned}
 \Phi_1(\varphi) &= f_1(\varphi) \cos(n\varphi + \psi_0) - f_2(\varphi) \sin(n\varphi + \psi_0) = \\
 &= H_{n+1} \sin(n+1)\varphi + G_{n+1} \cos(n+1)\varphi + H_n \sin n\varphi + G_n \cos n\varphi + \\
 &\quad + H_{n-1} \sin(n-1)\varphi + G_{n-1} \cos(n-1)\varphi,
 \end{aligned} \tag{2.6}$$

где

$$H_{n+1} = \frac{1}{2} [(b_1 - c_2) \cos \psi_0 - (b_2 + c_1) \sin \psi_0],$$

$$\begin{aligned}
 G_{n+1} &= \frac{1}{2}[(b_1 - c_2) \sin \psi_0 + (b_2 + c_1) \cos \psi_0], \\
 H_n &= -(b_0 \sin \psi_0 + c_0 \cos \psi_0), \quad G_n = b_0 \cos \psi_0 + c_0 \sin \psi_0, \\
 H_{n-1} &= \frac{1}{2}[(c_1 - b_2) \sin \psi_0 - (b_1 + c_2) \cos \psi_0], \\
 G_{n-1} &= \frac{1}{2}[(b_2 - c_1) \cos \psi_0 - (b_1 + c_2) \sin \psi_0].
 \end{aligned} \tag{2.7}$$

Вычислим функции $\Phi_2(\varphi)$ и $\Phi_3(\varphi)$ с учетом (2.6), (2.7)

$$\begin{aligned}
 \Phi_2(\varphi) &= f_1(\varphi) \sin(n\varphi + \psi_0) + f_2(\varphi) \cos(n\varphi + \psi_0) = \\
 &= -H_{n+1} \cos(n+1)\varphi + G_{n+1} \sin(n+1)\varphi - H_n \cos n\varphi + G_n \sin n\varphi - \\
 &\quad -H_{n-1} \cos(n-1)\varphi + G_{n-1} \sin(n-1)\varphi,
 \end{aligned} \tag{2.8}$$

$$\begin{aligned}
 \Phi_3(\varphi) &= f_3(\varphi) \sin(n\varphi + \psi_0) + f_4(\varphi) \cos(n\varphi + \psi_0) = \\
 &= H_{n+1} \sin(n+1)\varphi + G_{n+1} \cos(n+1)\varphi - H_{n-1} \sin(n-1)\varphi + G_{n-1} \cos(n-1)\varphi.
 \end{aligned} \tag{2.9}$$

В соотношениях (2.7) в силу (2.1) значения $b_1 - c_2$, $b_2 + c_1$, $b_1 + c_2$, $c_1 - b_2$ таковы

$$\begin{aligned}
 b_1 - c_2 &= a'_0(a_0 + 1)(r_1 + p_2), \quad b_2 + c_1 = a'_0(a_0 + 1)(r_2 - p_1), \\
 b_1 + c_2 &= a'_0(1 - a_0)(p_2 - r_1), \quad c_1 - b_2 = a'_0(1 - a_0)(p_1 + r_2).
 \end{aligned} \tag{2.10}$$

На основании (2.10) величины (2.7) запишем в виде

$$\begin{aligned}
 H_{n+1} &= (a_0 + 1)\tilde{H}_{n+1}, \quad \tilde{H}_{n+1} = \frac{a'_0}{2}[(r_1 + p_2) \cos \psi_0 - (r_2 - p_1) \sin \psi_0], \\
 G_{n+1} &= (a_0 + 1)\tilde{G}_{n+1}, \quad \tilde{G}_{n+1} = \frac{a'_0}{2}[(r_1 + p_2) \sin \psi_0 + (r_2 - p_1) \cos \psi_0], \\
 H_n &= a_0'^2(r_3 \sin \psi_0 - p_3 \cos \psi_0), \quad G_n = -a_0'^2(r_3 \cos \psi_0 + p_3 \sin \psi_0), \\
 H_{n-1} &= (1 - a_0)\tilde{H}_{n-1}, \quad \tilde{H}_{n-1} = \frac{a'_0}{2}[(p_1 + r_2) \sin \psi_0 - (p_2 - r_1) \cos \psi_0], \\
 G_{n-1} &= (1 - a_0)\tilde{G}_{n-1}, \quad \tilde{G}_{n-1} = -\frac{a'_0}{2}[(p_1 + r_2) \cos \psi_0 + (p_2 - r_1) \sin \psi_0].
 \end{aligned} \tag{2.11}$$

Переход от обозначений (2.7) к обозначениям (2.11) связан с представлением функции

$$\begin{aligned}
 \Phi_4(\varphi) &= f_6(\varphi) \sin(n\varphi + \psi_0) + f_7(\varphi) \cos(n\varphi + \psi_0) = \\
 &= a'_0[-\tilde{G}_{n+1} \sin(n+1)\varphi + \tilde{H}_{n+1} \cos(n+1)\varphi + \\
 &\quad + b_0^2 a_0 (G_n \sin n\varphi - H_n \cos n\varphi) - \tilde{G}_{n-1} \sin(n-1)\varphi + \tilde{H}_{n-1} \cos(n-1)\varphi].
 \end{aligned} \tag{2.12}$$

Уравнения (2.2)–(2.5) запишем для случая динамически симметричного твердого тела, то есть при условиях

$$A_{ij} = 0 \quad (i \neq j), \quad A_2 = A_1, \tag{2.13}$$

где для простоты записи положено $A_2 = A_{22}$, $A_1 = A_{11}$. Кроме этих равенств далее A_{33} будем обозначать через A_3 . Тогда уравнения (2.2)–(2.5) представим в виде

$$\ddot{\varphi} = \frac{1}{\mu_0} F_2(\varphi), \quad (2.14)$$

$$\ddot{\varphi} = \frac{b_0}{N_0} \Phi_1(\varphi), \quad (2.15)$$

$$na_0'^2 K_0 \dot{\varphi}^2 + F_3(\varphi) = 0, \quad (2.16)$$

$$\dot{\varphi}^2 = \frac{2F_1(\varphi)}{L_0}, \quad (2.17)$$

где

$$\begin{aligned} F_1(\varphi) &= (a_0 s_3 + E) + a_0'(s_1 \sin \varphi + s_2 \cos \varphi) + b_0 \Phi_2(\varphi), \\ F_2(\varphi) &= b_0 \Phi_3(\varphi) + a_0'(s_1 \cos \varphi - s_2 \sin \varphi), \quad \mu_0 = (1 + a_0 n) A_3, \\ F_3(\varphi) &= \Phi_4(\varphi) + a_0'[a_0(s_1 \sin \varphi + s_2 \cos \varphi) - a_0' s_3], \\ K_0 &= a_0 n A_1 - (1 + a_0 n) A_3, \quad L_0 = a_0'^2 n^2 A_1 + (1 + a_0 n)^2 A_3. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Используя обозначения (2.8), (2.18) запишем уравнение (2.17) в развернутом виде ($L_0 \neq 0$)

$$\dot{\varphi}^2 = \frac{2}{L_0} \{b_0[-H_{n+1} \cos(n+1)\varphi + G_{n+1} \sin(n+1)\varphi - H_n \cos n\varphi + G_n \sin n\varphi - H_{n-1} \cos(n-1)\varphi + G_{n-1} \sin(n-1)\varphi] + a_0'(s_1 \sin \varphi + s_2 \cos \varphi) + (a_0 s_3 + E)\}. \quad (2.19)$$

При изучении уравнения (2.14) необходимо рассмотреть особый случай $1 + a_0 n = 0$ ($n = -\frac{1}{a_0}$). Тогда из уравнения (2.14) следует, что

$$F_2(\varphi) = b_0 \Phi_3(\varphi) + a_0'(s_1 \cos \varphi - s_2 \sin \varphi) \equiv 0. \quad (2.20)$$

Так как $n > 2$, то из (2.20), в силу (2.9), (2.10), следует $r_1 = r_2 = 0$, $p_1 = p_2 = 0$, $s_1 = s_2 = 0$. При этих условиях $\dot{\varphi}^2$ из (2.19) принимает вид

$$\dot{\varphi}^2 = \frac{2}{a_0'^2 n^2 A_1} [b_0(G_n \sin n\varphi - H_n \cos n\varphi) + (a_0 s_3 + E)]. \quad (2.21)$$

Запишем уравнение (2.16) при $H_{n+1} = 0$, $G_{n+1} = 0$, $H_{n-1} = 0$, $G_{n-1} = 0$

$$a_0'^2 n^2 A_1 \dot{\varphi}^2 + b_0(G_n \sin n\varphi - H_n \cos n\varphi) - a_0'^2 s_3 = 0. \quad (2.22)$$

При записи уравнения (2.22) полагалось $a_0 \neq 0$, так как $a_0 = -\frac{1}{n}$. Очевидно, что уравнения (2.21), (2.22) совместны только при $G_n = 0$, $H_n = 0$. В этом случае из (2.21) следует, что $\dot{\varphi}^2 = \text{const}$, что исключено по постановке задачи. Следовательно, $1 + a_0 n \neq 0$. Из (2.14) имеем

$$\ddot{\varphi} = \frac{1}{\mu_0} [b_0(H_{n+1} \sin(n+1)\varphi + G_{n+1} \cos(n+1)\varphi - H_{n-1} \sin(n-1)\varphi - G_{n-1} \cos(n-1)\varphi) + a_0'(s_1 \cos \varphi - s_2 \sin \varphi)]. \quad (2.23)$$

Если продифференцировать обе части уравнения (2.19) по времени t и, подставив в полученное уравнение $\ddot{\varphi}$ из (2.23), потребовать, чтобы редуцированное уравнение было тождеством по φ , то найдем систему равенств

$$G_n = 0, \quad H_n = 0, \quad (2.24)$$

$$(L_0 - (n+1)\mu_0)H_{n+1} = 0, \quad (L_0 - (n+1)\mu_0)G_{n+1} = 0, \quad (2.25)$$

$$(L_0 + (n+1)\mu_0)H_{n-1} = 0, \quad (L_0 + (n+1)\mu_0)G_{n-1} = 0, \quad (2.26)$$

$$(L_0 - \mu_0)s_1 = 0, (L_0 - \mu_0)s_2 = 0, \quad (2.27)$$

В силу значений G_n и H_n из системы (2.11) имеем

$$p_3 = 0, r_3 = 0. \quad (2.28)$$

Подставим значение $\dot{\varphi}^2$ из (2.17) в уравнение (2.16) и воспользуемся видом функций $F_1(\varphi), F_3(\varphi)$ из (2.18), в которых $\Phi_2(\varphi), \Phi_4(\varphi)$ имеют значения (2.8), (2.12) и учтены равенства (2.24). Тогда полученное равенство будет тождеством по φ при выполнении следующих условий

$$[2n(1 + a_0)K_0 - L_0]H_{n+1} = 0, [2n(1 + a_0)K_0 - L_0]G_{n+1} = 0, \quad (2.29)$$

$$[2n(1 - a_0)K_0 - L_0]H_{n-1} = 0, [2n(1 - a_0)K_0 - L_0]G_{n-1} = 0, \quad (2.30)$$

$$(2na_0'^2 K_0 + a_0 L_0)s_i = 0, (i = \overline{1,2}). \quad (2.31)$$

Для анализа системы уравнений (2.25), (2.26) и (2.29), (2.30) вычислим значения выражений при параметрах $H_{n+1}, G_{n+1}, H_{n-1}, G_{n-1}$

$$\begin{aligned} L_0 - (n + 1)\mu_0 &= n(1 - a_0)[n(1 + a_0)A_1 - (1 + na_0)]A_3, \\ 2n(1 + a_0)K_0 - L_0 &= n^2(1 + a_0)(3a_0 - 1)A_1 - (1 + na_0)(2n + 1 + 3na_0)A_3, \end{aligned} \quad (2.32)$$

$$\begin{aligned} L_0 + (n - 1)\mu_0 &= n(1 + a_0)[n(1 - a_0)A_1 + (1 + na_0)]A_3, \\ 2n(1 - a_0)K_0 - L_0 &= -n^2(1 - a_0)A_1 + (1 + na_0)(-2n - 1 + na_0)A_3, \end{aligned} \quad (2.33)$$

Поскольку выражения (2.32) не могут быть равны нулю одновременно, то из (2.25), (2.29) следует, что $H_{n+1} = 0, G_{n+1} = 0$. Аналогичное свойство имеет место и для выражений (2.33), то есть из (2.26), (2.30) получим равенства $H_{n-1} = 0, G_{n-1} = 0$. Обращаясь к обозначениям (2.11) из полученных условий, найдем равенства $r_1 = 0, r_2 = 0, p_1 = 0, p_2 = 0$. В силу данных условий и условий (2.28) приходим к выводу, что $\mathbf{r} = \mathbf{0}, \mathbf{p} = \mathbf{0}$. То есть на тело действуют силы только одного силового поля, определяемого вектором \mathbf{s} . Определенный интерес представляет рассмотрение этого случая в окончательной форме. Для этой цели определим условия, при выполнении которых коэффициенты при s_i в (2.27) и (2.31) обращаются в нуль. Используя ранее принятые обозначения для L_0, K_0, μ_0 из (2.18), получим точное значение параметра a_0 : $a_0 = -\frac{2}{5}n$, которое при $n > 2$ не принадлежит промежутку $(-1; 1)$.

Следовательно, показано, что прецессии тела при $\dot{\psi} = n\dot{\varphi}$ ($n \in N, n > 2$) невозможны.

Выводы. В статье рассмотрены резонансные прецессионные движения динамически симметричного тела в трех однородных силовых полях. Доказана динамическая невозможность прецессий вида: $\dot{\psi} = n\dot{\varphi}$ ($n \in N, N > 2$). Предполагается дальнейшее изучение случаев $\dot{\psi} = 2\dot{\varphi}, \dot{\varphi} = 2\dot{\psi}$ и $\dot{\varphi} = k\dot{\psi}$ ($k \in N, N > 2$).

Исследования проводились в рамках государственного задания (номер госрегистрации 1023020900001-4-1.1.2;1.1.1.)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горр Г.В., Кудряшова Л.В., Степанова Л.А. Классические задачи динамики твердого тела. – Киев: Наук. думка, 1978. – 296 с.
2. Горр Г.В., Мазнев А.В., Щетинина Е.К. Прецессионные движения в динамике твердого тела и в динамике систем связанных твердых тел. – Донецк: ДонНУ, 2009. – 222 с.
3. Grioli G. Esistenza e determinazione delle precessioni regolari dinamicamente possibili per un solido pesante asimmetrico // Ann. mat. pura et appl. – 1947. – Ser. 4. – Vol. 26, No 3–4. – P. 271–281.

4. Горр Г.В., Мазнев А.В. Динамика гиростата, имеющего неподвижную точку. – Донецк: ДонНУ, 2010. – 364 с.
5. Горр Г.В., Ковалев А.М. Движение гиростата. – К.: Наук. думка, 2013. – 408 с.
6. Мазнев А.В., Белоконь Т.В. Один случай резонансных прецессий в задаче о движении твердого тела в трех однородных силовых полях / XIII Международная научно-практическая конференция «Современные тенденции развития математики и ее прикладные аспекты-2024» (Донецк, 24 мая 2024 г.). – Донецк, 2024. – С. 16-20.

Поступила в редакцию 20.11.2024 г.

ABOUT RESONANT PRECESSIONS OF RIGID BODIES WITH A FIXED POINT

G.V. Gorr, A.V. Mazniev, T.V. Belokon

The article addresses the problem of the motion of a dynamically symmetric rigid body with a fixed point in a force field, which is a superposition of three uniform force fields. The issue of the existence of resonant precessions characterized by the comparability of the precession and the body's intrinsic rotation speeds is studied. It is proven that resonant precessions of the form $\psi = n\dot{\varphi}$ do not exist for $n \in N$ ($N > 2$).

Keywords: precessions, uniform force fields, resonances, dynamic symmetry.

Горр Геннадий Викторович

доктор физико-математических наук, профессор;
главный научный сотрудник ФГБНУ «Институт
прикладной математики и механики»,
г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: gvgorr@gmail.com

Gorr Gennadiy Viktorovich

Doctor of Physical and Mathematical Sciences,
Professor; Chief Scientist employee,
Institute of Applied Mathematics and Mechanics,
Donetsk, DPR, RF.

Мазнев Александр Владимирович

доктор физико-математических наук, доцент;
профессор кафедры высшей математики и
методики преподавания математики
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: o.mazniev.dongu@mail.ru

Mazniev Oleksandr Vladimirovich

Doctor of Physical and Mathematical Sciences,
Docent, professor at the Department of higher
mathematics and methods of teaching mathematics,
Donetsk State University, Donetsk, DPR, RF.

Белоконь Татьяна Валериевна

Старший преподаватель кафедры высшей и
прикладной математики ФГБОУ ВО «Донецкий
национальный университет экономики и торговли
имени Михаила Туган-Барановского»,
г. Донецк, ДНР, РФ
E-mail: B.Tatyana13@mail.ru

Belokon Tatyana Valerievna

Lecturer at the Department of high and applied
mathematics,
Donetsk National University of Economics and Trade
named after Mikhail Tugan-Baranovsky",
Donetsk, DPR, RF

ИССЛЕДОВАНИЕ УРАВНЕНИЙ ДВИЖЕНИЯ ГИРОСТАТА В МАГНИТНОМ ПОЛЕ НА ОСНОВЕ ПОЛИНОМИАЛЬНЫХ РЕШЕНИЙ

© 2024. *А. В. Зыза, Р. Н. Нескородев, Е. С. Платонова*

В статье исследованы условия существования частных решений специального класса полиномиальной структуры уравнений движения гиростата в магнитном поле с учетом эффекта Барнетта–Лондона. Построено новое решение указанного класса, описываемое эллиптическими функциями времени.

Ключевые слова: полиномиальные решения, инвариантные соотношения, гиростат, эффект Барнетта–Лондона, эллиптические функции.

Введение. При исследовании движений многих видов конструкций современной техники, деформациями которых можно пренебречь (гирскопических систем, машин и механизмов, транспортных средств, спутников и космических ракет), используют модели абсолютно твердого тела и гиростата.

Практическая важность разработок в этой области требует использования различных научных подходов. Однако, даже в простейшем случае – движение гиростата в магнитном поле с учетом эффекта Барнетта–Лондона, математическая модель описывается системой шести нелинейных дифференциальных уравнений, которые содержат 21 параметр [1–3]. Вообще, особенность задач динамики твердого тела и гиростата состоит в том, что они имеют высокий порядок и содержат большое количество параметров [4, 5].

Так как правые части уравнений динамики твердого тела и гиростата являются многочленами по основным переменным задачи, то для конкретного набора параметров задача Коши имеет решение. На основании первых интегралов можно заключить, что решение рассматриваемой задачи динамики твердого тела (гиростата) ограничено и поэтому может быть продолжено на бесконечный промежуток времени. Однако, этой информации недостаточно для всего множества параметров, а также для достижения основной цели в механике, состоящей в том, что необходимо изучить свойства движения объекта на всем промежутке времени. Таким образом, основная цель в динамике твердого тела и гиростата состоит в построении конструктивного решения уравнений движения.

Нахождение такого решения для всех значений параметров рассматриваемых задач динамики твердого тела и гиростата является очень сложной математической проблемой, решение которой приводит к использованию метода малого параметра, теории интегрирующего множителя Якоби, численного интегрирования уравнений и других методов [3, 6, 7].

Неинтегрируемость в квадратурах уравнений Эйлера–Пуассона, Кирхгофа–Пуассона и уравнений движения гиростата в магнитном поле с учетом эффекта Барнетта–Лондона [7] обуславливает актуальность построение частных случаев интегрируемости таких уравнений [8, 9].

В данной статье продолжено изучение условий существования частных решений специального полиномиального класса в задаче о движении гиростата в магнитном поле с учетом эффекта Барнетта–Лондона, начатое в [10, 11]. Особенность этого класса

частных решений полиномиальной структуры заключается в том, что одна из составляющих, задающих инвариантное соотношение для третьей компоненты орта направления постоянного магнитного поля, является рациональной функцией вспомогательной переменной. Получен новый случай интегрируемости указанной задачи динамики гиростата.

Постановка задачи. Преобразование уравнений движения гиростата. Известно, что нейтральный ферромагнетик и сверхпроводящее твердое тело при вращении в магнитном поле становятся намагниченными вдоль оси вращения (это явление носит название эффекта Барнетта–Лондона [12, 13]). Особенностью рассматриваемой задачи о движении твердого тела в магнитном поле в данной постановке является то обстоятельство, что дифференциальные уравнения движения имеют только два первых интеграла. Это отражается на количестве дополнительных первых интегралов [1, 2], необходимых для полного интегрирования этих уравнений.

Запишем уравнения движения твердого тела в магнитном поле с учетом эффектом Барнетта–Лондона. В качестве твердого тела рассмотрим гиростат с постоянным гиростатическим моментом. В векторном виде и с учетом момента ньютоновских сил эти уравнения таковы [3]:

$$A\dot{\omega} = (A\omega + \lambda) \times \omega + B\omega \times v + v \times (Cv - s), \quad \dot{v} = v \times \omega. \quad (1)$$

Первые интегралы уравнений (1)

$$v \cdot v = 1, \quad (A\omega + \lambda) \cdot v = k_0. \quad (2)$$

В формулах (1), (2) обозначено: $\omega = (p, q, r)$ – угловая скорость гиростата; $v = (v_1, v_2, v_3)$ – орт, характеризующей направление постоянного магнитного поля; $\lambda = (\lambda_1, \lambda_2, 0)$ – вектор гиростатического момента; $s = (s_1, s_2, 0)$ – вектор обобщенного центра масс; $A = \text{diag}(A_1, A_2, A_3)$ – тензор инерции гиростата в неподвижной точке; матрица $C = \text{diag}(C_1, C_2, C_3)$ характеризует ньютоновское притяжение гиростата неподвижным центром; точка над переменными ω и v обозначает производную по времени t в подвижной система координат; k_0 – постоянная интеграла площадей. Влияние эффекта Барнетта–Лондона в этих уравнениях движения обусловлено слагаемым $B\omega \times v$, где $B = \text{diag}(B_1, B_2, B_3)$.

За последнее десятилетие построено значительное количество частных решений различной полиномиальной структуры уравнений (1), (2) [10, 11, 14–18]. Следуя работам [10, 11], поставим задачу об исследовании условий существования у этих уравнений решений вида

$$p = \sigma^2, \quad q = Q(\sigma) = \sum_{i=0}^n b_i \sigma^i, \quad r^2 = R(\sigma) = \sum_{j=0}^m c_j \sigma^j, \quad (3)$$

$$v_1 = \varphi(\sigma) = \sum_{i=0}^l a_i \sigma^i, \quad v_2 = \psi(\sigma) = \sum_{j=0}^{n_1} g_j \sigma^j, \quad v_3 = \frac{\kappa(\sigma)}{\sigma} \sqrt{R(\sigma)},$$

$$\kappa(\sigma) = \sum_{i=0}^{m_1} f_i \sigma^i,$$

где n, m, l, n_1, m_1 – целые неотрицательные числа; b_i, c_j, a_i, g_j, f_i – параметры, подлежащие определению.

Преобразуем уравнения (1) и геометрический интеграл из (2) с помощью выражений для компонент векторов ω и ν из (3):

$$\dot{\sigma} = (\varphi'(\sigma))^{-1} (\psi(\sigma) - Q(\sigma)\kappa(\sigma)\sigma^{-1})\sqrt{R(\sigma)}; \quad (4)$$

$$\left. \begin{aligned} \psi'(\sigma)(\psi(\sigma)\sigma - Q(\sigma)\kappa(\sigma)) &= \varphi'(\sigma)\sigma\Omega(\sigma), \quad \Omega(\sigma) = \sigma\kappa(\sigma) - \varphi(\sigma), \\ (R(\sigma)(\kappa(\sigma)\sigma^{-1})^2)' \sigma\Omega(\sigma) &= 2\psi'(\sigma)\kappa(\sigma)(Q(\sigma)\varphi(\sigma) - \psi(\sigma)\sigma^2); \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

$$\left. \begin{aligned} 2A_1\sigma^2\Omega(\sigma) &= \psi'(\sigma)\{((C_3 - C_2)\psi(\sigma) + B_2Q(\sigma) + s_2)\kappa(\sigma) + \\ &+ ((A_2 - A_3)Q(\sigma) - B_3\psi(\sigma) + \lambda_2)\sigma\}, \\ A_2Q'(\sigma)\sigma\Omega(\sigma) &= \psi'(\sigma)\{((C_1 - C_3)\varphi(\sigma) - B_1\sigma^2 - s_1)\kappa(\sigma) + \\ &+ ((A_3 - A_1)\sigma^2 + B_3\varphi(\sigma) - \lambda_1)\sigma\}, \\ A_3R'(\sigma)\Omega(\sigma) &= 2\psi'(\sigma)\{((C_2 - C_1)\varphi(\sigma) + B_1\sigma^2 + s_1)\psi(\sigma) + \\ &+ ((A_1 - A_2)\sigma^2 - B_2\varphi(\sigma) + \lambda_1)Q(\sigma) - \lambda_2\sigma^2 - s_2\varphi(\sigma)\}. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

$$(\varphi^2(\sigma) + \psi^2(\sigma) - 1)\sigma^2 + R(\sigma)\kappa^2(\sigma) = 0. \quad (7)$$

В уравнениях (4)–(6) штрихом обозначена производная от соответствующей функции по вспомогательной переменной σ .

Если функции $Q(\sigma)$, $R(\sigma)$, $\varphi(\sigma)$, $\psi(\sigma)$, $\kappa(\sigma)$ определены, то зависимость $\sigma = \sigma(t)$ от времени устанавливается из дифференциального уравнения (4).

Новое решение. Оценка максимальных степеней полиномов из (3) приводим к новому варианту:

$$\deg Q = 2, \quad \deg R = 4, \quad \deg \varphi = 2, \quad \deg \psi = 4, \quad \deg \kappa = 3.$$

Для этого варианта алгебраические многочлены решения (3) таковы:

$$\begin{aligned} Q(\sigma) &= b_2\sigma^2 + b_1\sigma + b_0, \quad R(\sigma) = c_4\sigma^4 + c_3\sigma^3 + c_2\sigma^2 + c_1\sigma + c_0, \\ \varphi(\sigma) &= a_2\sigma^2 + a_1\sigma + a_0, \quad \psi(\sigma) = g_4\sigma^4 + g_3\sigma^3 + g_2\sigma^2 + g_1\sigma + g_0, \\ \kappa(\sigma) &= f_3\sigma^3 + f_2\sigma^2 + f_1\sigma + f_0. \end{aligned} \quad (8)$$

Подставим полиномы из (8) в уравнения (5), (6) и геометрический интеграл (7). Требование того, чтобы полученные уравнения были тождествами по σ приводит к условиям на параметры, которые характеризуются системой уравнений:

$$\begin{aligned} g_4\omega_7 &= 0, \quad 3g_3\omega_7 + 4g_4\omega_6 = 0, \quad 2g_2\omega_7 + 3g_3\omega_6 + 4g_4\omega_5 = 0, \\ g_1\omega_7 + 2g_2\omega_6 + 3g_3\omega_5 + 4g_4\omega_4 &= 0, \quad g_1\omega_6 + 2g_2\omega_5 + 3g_3\omega_4 + 4g_4\omega_3 - 2A_1f_3 = 0, \\ g_1\omega_5 + 2g_2\omega_4 + 3g_3\omega_3 + 4g_4\omega_2 - 2A_1f_2 &= 0, \\ g_1\omega_4 + 2g_2\omega_3 + 3g_3\omega_2 + 4g_4\omega_1 + 2A_1(a_2 - f_1) &= 0, \\ g_1\omega_3 + 2g_2\omega_2 + 3g_3\omega_1 + 4g_4\omega_0 + 2A_1(a_1 - f_0) &= 0, \\ g_1\omega_2 + 2g_2\omega_1 + 3g_3\omega_0 + 2A_1a_0 &= 0, \\ g_1\omega_1 + 2g_2\omega_0 &= 0, \quad g_1\omega_0 = 0, \quad a_2\omega_7 = 0, \\ a_1\omega_7 + 2a_2\omega_6 = 0, \quad a_1\omega_6 + 2a_2\omega_5 + 2A_1(b_2f_3 - g_4) &= 0, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & a_1\omega_5 + 2a_2\omega_4 + 2A_1(b_1f_3 + b_2f_2 - g_3) = 0, \\
 & a_1\omega_4 + 2a_2\omega_3 + 2A_1(b_0f_3 + b_1f_2 + b_2f_1 - g_2) = 0, \\
 & a_1\omega_3 + 2a_2\omega_2 + 2A_1(b_0f_2 + b_1f_1 + b_2f_0 - g_1) = 0, \quad a_1\omega_2 + 2a_2\omega_1 + 2A_1(b_0f_1 + b_1f_0 - g_0) = 0, \\
 & a_1\omega_1 + 2a_2\omega_0 + 2A_1b_0f_0 = 0, \quad a_1\omega_0 = 0, \\
 & \tilde{\gamma}_7\omega_7 = 0, \quad \tilde{\gamma}_6\omega_7 + \tilde{\gamma}_7\omega_6 = 0, \\
 & \tilde{\gamma}_5\omega_7 + \tilde{\gamma}_6\omega_6 + \tilde{\gamma}_7\omega_5 = 0, \quad \tilde{\gamma}_4\omega_7 + \tilde{\gamma}_5\omega_6 + \tilde{\gamma}_6\omega_5 + \tilde{\gamma}_7\omega_4 = 0, \\
 & \tilde{\gamma}_3\omega_7 + \tilde{\gamma}_4\omega_6 + \tilde{\gamma}_5\omega_5 + \tilde{\gamma}_6\omega_4 + \tilde{\gamma}_7\omega_3 + 4A_1g_4 = 0, \\
 & \tilde{\gamma}_2\omega_7 + \tilde{\gamma}_3\omega_6 + \tilde{\gamma}_4\omega_5 + \tilde{\gamma}_5\omega_4 + \tilde{\gamma}_6\omega_3 + \tilde{\gamma}_7\omega_2 + 4A_1g_3 = 0, \\
 & \tilde{\gamma}_1\omega_7 + \tilde{\gamma}_2\omega_6 + \tilde{\gamma}_3\omega_5 + \tilde{\gamma}_4\omega_4 + \tilde{\gamma}_5\omega_3 + \tilde{\gamma}_6\omega_2 + \tilde{\gamma}_7\omega_1 + 4A_1(g_2 - b_2a_2) = 0, \\
 & \tilde{\gamma}_0\omega_7 + \tilde{\gamma}_1\omega_6 + \tilde{\gamma}_2\omega_5 + \tilde{\gamma}_3\omega_4 + \tilde{\gamma}_4\omega_3 + \tilde{\gamma}_5\omega_2 + \tilde{\gamma}_6\omega_1 + \tilde{\gamma}_7\omega_0 + \\
 & \quad + 4A_1(g_1 - b_1a_2 - b_2a_1) = 0, \\
 & \tilde{\gamma}_0\omega_6 + \tilde{\gamma}_1\omega_5 + \tilde{\gamma}_2\omega_4 + \tilde{\gamma}_3\omega_3 + \tilde{\gamma}_4\omega_2 + \tilde{\gamma}_5\omega_1 + \tilde{\gamma}_6\omega_0 + 4A_1(g_0 - b_0a_2 - b_1a_1 - b_2a_0) = 0, \\
 & \tilde{\gamma}_0\omega_5 + \tilde{\gamma}_1\omega_4 + \tilde{\gamma}_2\omega_3 + \tilde{\gamma}_3\omega_2 + \tilde{\gamma}_4\omega_1 + \tilde{\gamma}_5\omega_0 - 4A_1(b_0a_1 + b_1a_0) = 0, \\
 & \tilde{\gamma}_0\omega_4 + \tilde{\gamma}_1\omega_3 + \tilde{\gamma}_2\omega_2 + \tilde{\gamma}_3\omega_1 + \tilde{\gamma}_4\omega_0 - 4A_1b_0a_0 = 0, \quad \tilde{\gamma}_0\omega_3 + \tilde{\gamma}_1\omega_2 + \tilde{\gamma}_2\omega_1 + \tilde{\gamma}_3\omega_0 = 0, \\
 & \tilde{\gamma}_0\omega_2 + \tilde{\gamma}_1\omega_1 + \tilde{\gamma}_2\omega_0 = 0, \quad \tilde{\gamma}_0\omega_1 + \tilde{\gamma}_1\omega_0 = 0, \quad \tilde{\gamma}_0\omega_0 = 0, \\
 & \tilde{\gamma}_0 = -2c_0f_0, \quad b_1\omega_7 + 2b_2\omega_6 = 0, \\
 & A_2(b_1\omega_6 + 2b_2\omega_5) - 2A_1f_3\hat{\epsilon}_1 = 0, \quad A_2(b_1\omega_5 + 2b_2\omega_4) - 2A_1(f_2\hat{\epsilon}_1 + \beta f_3a_1) = 0, \\
 & A_2(b_1\omega_4 + 2b_2\omega_3) - 2A_1(f_1\hat{\epsilon}_1 + f_3\hat{\epsilon}_0 + \beta f_2a_1 + B_3a_2 + A_3 - A_1) = 0, \\
 & A_2(b_1\omega_3 + 2b_2\omega_2) - 2A_1(f_0\hat{\epsilon}_1 + f_2\hat{\epsilon}_0 + (\beta f_1 + B_3)a_1) = 0, \\
 & A_2(b_1\omega_2 + 2b_2\omega_1) - 2A_1(f_1\hat{\epsilon}_0 + \beta f_0a_1 + B_3a_0 - \lambda_1) = 0, \\
 & A_2(b_1\omega_1 + 2b_2\omega_0) - 2A_1f_0\hat{\epsilon}_0 = 0, \quad b_1\omega_0 = 0, \\
 & c_4\omega_7 = 0, \quad 3c_3\omega_7 + 4c_4\omega_6 = 0, \\
 & A_3(2c_2\omega_7 + 3c_3\omega_6 + 4c_4\omega_5) - 4A_1g_4\tau_4^* = 0, \\
 & A_3(c_1\omega_7 + 2c_2\omega_6 + 3c_3\omega_5 + 4c_4\omega_4) + 4A_1(-g_3\tau_4^* + (\alpha + \beta)g_4a_1) = 0, \\
 & A_3(c_1\omega_6 + 2c_2\omega_5 + 3c_3\omega_4 + 4c_4\omega_3) + \\
 & \quad + 4A_1(-g_2\tau_4^* - b_2\tau_3^* - g_4\tau_1^* + (\alpha + \beta)g_3a_1) = 0, \\
 & A_3(c_1\omega_5 + 2c_2\omega_4 + 3c_3\omega_3 + 4c_4\omega_2) + \\
 & \quad + 4A_1(-g_1\tau_4^* - b_1\tau_3^* - g_3\tau_1^* + (B_2b_2 + (\alpha + \beta)g_2)a_1) = 0, \\
 & A_3(c_1\omega_4 + 2c_2\omega_3 + 3c_3\omega_2 + 4c_4\omega_1) + 4A_1(-g_0\tau_4^* - b_0\tau_3^* - g_2\tau_1^* - b_2\tau_2^* + \\
 & \quad + (B_2b_1 + (\alpha + \beta)g_1)a_1 + s_2a_2 + \lambda_2) = 0, \\
 & A_3(c_1\omega_3 + 2c_2\omega_2 + 3c_3\omega_1 + 4c_4\omega_0) + \\
 & \quad + 4A_1(-g_1\tau_1^* - b_1\tau_2^* + (B_2b_0 + (\alpha + \beta)g_0)a_1 + s_2a_1) = 0,
 \end{aligned}
 \tag{9}$$

$$\begin{aligned}
 A_3(c_1\omega_2 + 2c_2\omega_1 + 3c_3\omega_0) + 4A_1(-g_0\tau_1^* - b_0\tau_2^* + s_2a_0) &= 0, \\
 c_1\omega_1 + 2c_2\omega_0 &= 0, \quad c_1\omega_0 = 0, \\
 a_0^2 - 1 + g_0^2 + (2f_0f_2 + f_1^2)c_0 + (c_2f_0 + 2c_1f_1)f_0 &= 0.
 \end{aligned}$$

Здесь

$$\begin{aligned}
 \alpha &= C_3 - C_2, \quad \beta = C_1 - C_3, \\
 \eta_3^* &= \alpha g_3, \quad \eta_2^* = B_2 b_2 + \alpha g_2, \quad \eta_1^* = B_2 b_1 + \alpha g_1, \quad \eta_0^* = B_2 b_0 + \alpha g_0 + s_2, \\
 \omega_7 &= \alpha g_4 f_3, \quad \omega_6 = \alpha g_4 f_2 + f_3 \eta_3^*, \quad \omega_5 = g_4(\alpha f_1 - B_3) + f_2 \eta_3^* + f_3 \eta_2^*, \\
 \omega_4 &= \alpha g_4 f_0 + f_1 \eta_3^* + f_2 \eta_2^* + f_3 \eta_1^* - B_3 g_3, \\
 \omega_3 &= f_0 \eta_3^* + f_1 \eta_2^* + f_2 \eta_1^* + f_3 \eta_0^* - B_3 g_2 + (A_2 - A_3) b_2, \\
 \omega_2 &= f_0 \eta_2^* + f_1 \eta_1^* + f_2 \eta_0^* - B_3 g_1 + (A_2 - A_3) b_1, \\
 \omega_1 &= f_0 \eta_1^* + f_1 \eta_0^* - B_3 g_0 + (A_2 - A_3) b_0 + \lambda_2, \quad \omega_0 = f_0 \eta_0^*, \\
 \tilde{\gamma}_7 &= 8c_4 f_3, \quad \tilde{\gamma}_6 = 7c_3 f_3 + 6c_4 f_2, \quad \tilde{\gamma}_5 = 6c_2 f_3 + 5c_3 f_2 + 4c_4 f_1, \\
 \tilde{\gamma}_4 &= 5c_1 f_3 + 4c_2 f_2 + 3c_3 f_1 + 2c_4 f_0, \quad \tilde{\gamma}_3 = 4c_0 f_3 + 3c_1 f_2 + 2c_2 f_1 + c_3 f_0, \\
 \tilde{\gamma}_2 &= 2c_0 f_2 + c_1 f_1, \quad \tilde{\gamma}_1 = -c_1 f_0, \quad \tilde{\gamma}_0 = -2c_0 f_0, \\
 \tilde{\varepsilon}_1 &= \beta a_2 - B_1, \quad \tilde{\varepsilon}_0 = \beta a_0 - s_1, \\
 \tau_4^* &= B_1 - (\alpha + \beta) a_2, \quad \tau_3^* = A_1 - A_2 - B_2 a_2, \quad \tau_2^* = \lambda_1 - B_2 a_0, \quad \tau_1^* = s_1 - (\alpha + \beta) a_0.
 \end{aligned}$$

Коэффициенты многочленов (8) решения (3) и параметры задачи найдем из условий разрешимости системы алгебраических уравнений (9) Запишем решение этой системы, считая свободными параметрами A_1 и A_3 . Обозначая $k_1 = \frac{A_1}{A_3}$, получим:

$$\begin{aligned}
 C_1 = C_2 = C_3, \quad B_1 = 0, \quad B_2 = B_3, \quad B_3 &= \frac{6\sqrt{2}k_1 A_3 P_1^2 \sqrt{P_2 P_{15}}}{P_{13}}, \quad A_2 = A_3, \\
 \lambda_1 &= \frac{k_1^2 A_3 P_{12}}{P_{13}}, \quad \lambda_2 = \frac{2k_1 A_3 P_1^3 P_3^{3/2} P_7}{P_{13}}, \quad s_1 = -\frac{A_3 P_5}{4f_3}, \quad s_2 = -\frac{A_3 P_1^2}{2k_1 \sqrt{P_3} f_3}, \\
 b_2 &= \frac{k_1 P_3^{3/2}}{4P_1^2}, \quad b_1 = \frac{k_1^{3/2} P_2 P_3^2 \sqrt{-P_8 P_{13}}}{2P_1^2 P_{13}}, \quad b_0 = \frac{k_1 P_3^{3/2}}{4P_1^2}, \\
 c_4 &= -\frac{k_1^2 P_3^3}{16P_1^4}, \quad c_3 = -\frac{k_1 P_3^{3/2} b_1}{2P_1^2}, \quad c_2 = -\frac{k_1^3 P_3^4 P_{11}}{8P_1^4 P_{13}}, \quad c_1 = \frac{2P_1^2 P_{14} b_1^3}{k_1 P_2^4 P_3^{3/2} P_8}, \quad c_0 = -\frac{P_1^4 P_{16} b_1^4}{k_1^2 P_2^5 P_3^3 P_8^2}, \\
 a_2 &= -\frac{k_1^2 P_3^3 P_7 f_3}{P_{13}}, \quad a_1 = \frac{16P_1^6 P_7 f_3 b_1^3}{k_1^2 P_2^4 \sqrt{P_3} P_8}, \quad a_0 = -\frac{k_1^3 P_3^3 P_7 P_8 P_9 f_3}{P_2 P_{13}^2}, \\
 g_4 &= \frac{k_1 P_3^{3/2} f_3}{4P_1^2}, \quad g_3 = \frac{2P_3 f_3 b_1}{P_2}, \quad g_2 = \frac{k_1^3 P_3^{7/2} P_6 P_7 f_3}{2P_1^2 P_{13}}, \\
 g_1 &= -\frac{8P_1^4 P_7 P_9 f_3 b_1^3}{k_1 P_2^4 P_3^3 P_8}, \quad g_0 = \frac{k_1^3 P_3^{7/2} P_{17} f_3}{4P_1^2 P_2 P_{13}^2}, \\
 f_3 &= \frac{\sqrt{2} \sqrt{P_2 P_{15}} P_{13}^2}{16k_1^3 P_1^2 P_3^3 P_7 P_{15}}, \quad f_2 = \frac{4P_1^2 P_4 f_3 b_1}{k_1 P_2 P_3^{3/2}}, \quad f_1 = \frac{k_1 P_3^2 P_{10} f_3}{P_{13}}, \quad f_0 = 0.
 \end{aligned} \tag{10}$$

Здесь

$$\begin{aligned}
 P_1 &= 2k_1 - 1, \quad P_2 = 4k_1 - 1, \quad P_3 = 8k_1 - 3, \quad P_4 = 12k_1 - 5, \quad P_5 = 16k_1 - 5, \\
 P_6 &= 16k_1 - 7, \quad P_7 = 96k_1^2 - 80k_1 + 17, \quad P_8 = 64k_1^3 - 56k_1^2 + 17k_1 - 2, \\
 P_9 &= 1024k_1^3 - 1088k_1^2 + 388k_1 - 47, \quad P_{10} = 768k_1^4 - 832k_1^3 + 288k_1^2 - 17k_1 - 6, \\
 P_{11} &= 28672k_1^5 - 47616k_1^4 + 30368k_1^3 - 9128k_1^2 + 1241k_1 - 54, \\
 P_{12} &= 196608k_1^6 - 471040k_1^5 + 467968k_1^4 - 247040k_1^3 + 73128k_1^2 - 11507k_1 + 751, \\
 P_{13} &= 245760k_1^7 - 483328k_1^6 + 371968k_1^5 - 131328k_1^4 + \\
 &\quad + 13328k_1^3 + 4767k_1^2 - 1554k_1 + 136, \\
 P_{14} &= 491520k_1^7 - 1028096k_1^6 + 875520k_1^5 - 376960k_1^4 + \\
 &\quad + 77744k_1^3 - 2656k_1^2 - 1685k_1 + 214, \\
 P_{15} &= 7864320k_1^9 - 20119552k_1^8 + 21864448k_1^7 - 12824576k_1^6 + 4117888k_1^5 - \\
 &\quad - 521184k_1^4 - 98184k_1^3 + 49224k_1^2 - 7548k_1 + 433, \\
 P_{16} &= 3774873600k_1^{11} - 13086228480k_1^{10} + 20045889536k_1^9 - 17682202624k_1^8 + \\
 &\quad + 9735127040k_1^7 - 3315988480k_1^6 + 586636544k_1^5 + 16196736k_1^4 - \\
 &\quad - 35465004k_1^3 + 8544151k_1^2 - 959796k_1 + 44236, \\
 P_{17} &= 754974720k_1^{11} - 2491416576k_1^{10} + 3603693568k_1^9 - 2947743744k_1^8 + \\
 &\quad + 1440137216k_1^7 - 377122816k_1^6 + 7261440k_1^5 + 32211072k_1^4 - \\
 &\quad - 12155148k_1^3 + 2250319k_1^2 - 220968k_1 + 9204.
 \end{aligned}$$

Зависимость вспомогательной переменной $\sigma = \sigma(t)$ от времени t установим из уравнения (4)

$$\dot{\sigma} = \frac{\omega_3 \sigma + \omega_2}{2A_1} \sqrt{R(\sigma)}, \quad (11)$$

где

$$\omega_3 = \frac{2A_3 P_1^2}{P_3^{3/2}}, \quad \omega_2 = -\frac{4A_3 P_1^4 b_1}{k_1 P_2 P_3^3}.$$

Укажем действительно значимый числовой пример решения (3), (8), (11) при выполнении условий (10).

Пусть

$$A_1 = \frac{17}{40}a, \quad A_3 = a, \quad (a > 0). \quad (12)$$

Тогда из условий (10), (12) получим

$$\begin{aligned}
 A_2 &= a, \quad C_1 = C_2 = C_3, \quad B_1 = 0, \quad B_2 = B_3 = -\frac{9\gamma_1 a}{2000}, \quad \gamma_1 = \sqrt{157990}, \\
 \lambda &= \frac{17a}{3000}(1261; 54\sqrt{10}; 0), \quad s = -\frac{153\gamma_1 a}{87500}(34; \sqrt{10}; 0); \\
 p &= \sigma^2, \quad q = -\frac{17\sqrt{10}}{675}(-15\sigma^2 + 7\sqrt{138}\sigma - 15), \quad r = \frac{17}{4725}\sqrt{R^*(\sigma)}, \\
 R^*(\sigma) &= -110250\sigma^4 + 102900\sqrt{138}\sigma^3 - 4724580\sigma^2 + 273000\sqrt{138}\sigma + 8207640,
 \end{aligned} \quad (13)$$

$$v_1 = -\frac{\gamma_1}{142191}(-105\sigma^2 + 16\sqrt{138}\sigma - 69), \quad (14)$$

$$v_2 = -\frac{\gamma_1\sqrt{10}}{145034820}(-2625\sigma^4 + 1400\sqrt{138}\sigma^3 - 40460\sigma^2 + 2312\sqrt{138}\sigma + 37290),$$

$$v_3 = -\frac{\gamma_1}{435104460}(-75\sigma^2 + 5\sqrt{138}\sigma - 354)\sqrt{R^*(\sigma)}.$$

Так как функция $\sigma = \sigma(t)$ находится из уравнения

$$\dot{\sigma} = \frac{3\sqrt{10}\sigma + 2\sqrt{345}}{12600}\sqrt{R^*(\sigma)}, \quad (15)$$

то действительность решения (12)-(15) вытекает из условия, что полином $R^*(\sigma)$ в точке $\sigma = 0$ принимает положительное значение. При этом $\sigma(t)$ – функция времени, полученная обращением эллиптического интеграла Лежандра третьего рода.

Зависимость всех переменных задачи от времени устанавливается подстановкой $\sigma = \sigma(t)$ в равенства (14).

Выводы. Построенное в работе частное решение уравнений движения гиростата в магнитном поле с учетом эффекта Барнетта–Лондона является новым решением и не имеет аналогов в классической задаче динамике твердого тела с неподвижной точкой, в задаче о движении тяжелого гиростата, а также в задаче о движении гиростата под действием потенциальных и гироскопических сил.

Исследования проводились в ФГБОУ ВО «ДонГУ» при финансовой поддержке Азово-Черноморского математического центра (Соглашение от 29.02.2024 № 075-02-2024-1446).

Исследования выполнены в ФГБНУ «ИПММ» при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках базовой части госзадания в сфере науки (тема № 102302090001-4-1.1.2;1.1.1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсонов В.А. О вращении твердого тела в магнитном поле / В.А. Самсонов // Изв. РАН. Механика твердого тела. – 1984. – № 4. – С. 32-34.
2. Козлов В.В. К задаче о вращении твердого тела в магнитном поле / В.В. Козлов // Изв. РАН. Механика твердого тела. – 1985. – № 6. – С. 28-33.
3. Горр Г.В. Динамика гиростата, имеющего неподвижную точку / Г.В. Горр, А.В. Мазнев. – Донецк: Изд-во ДонНУ, 2010. – 364 с.
4. Гашененко И.Н. Классические задачи динамики твердого тела / И.Н. Гашененко, Г.В. Горр, А.М.Ковалев. – К.: Наук. думка, 2012. – 401 с.
5. Горр Г.В. Движение гиростата / Г.В. Горр, А.М. Ковалев. – К.: Наук. думка, 2013. – 408 с.
6. Харламов П.В. Лекции по динамике твердого тела / П.В. Харламов. – Новосибирск: Изд-во Новосибир. ун-та, 1965. – 221 с.
7. Борисов А.В. Динамика твердого тела / А.В. Борисов, И.С. Мамаев. – Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». 2001. – 384 с.
8. Klein F. Uber die Theorie des Kreisels / F. Klein, A. Sommerfeld. – New York e. a. Johnson reprint corp., 1965. – 966 s.
9. Харламов П.В. Современное состояние и перспективы развития классических задач динамики твердого тела / П.В. Харламов // Механика твердого тела. – 2000. – Вып. 30. – С. 1-13.
10. Зыза А.В. Исследование обобщенного класса полиномиальных решений задачи о движении гиростата в магнитном поле / А.В. Зыза // Вестн. Донецкого нац. ун-та. Сер А: Естественные науки. – 2017. – Вып.1. – С. 3-11.
11. Зыза А.В. Компьютерное исследование полиномиальных решений уравнений динамики гиростата / А.В.Зыза // Компьютерное исследование и моделирование. – 2018. – Т. 10, № 1. – С. 7-25.

12. Егармин И.Е. О магнитном поле вращающегося сверхпроводящего тела / И.Е. Егармин // Аэрофизика и классические исследования. – М.: Физ.-техн. ин-т, 1983. – С. 95-96.
13. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. – М.: Физматгиз, 1963. – 696 с.
14. Зыза А.В. Новые случаи интегрируемости уравнений движения гиростата в магнитном поле / А.В. Зыза // Вестн. Донецкого нац. ун-та. Сер.А: Естественные науки. – 2017. – Вып. 4. – С. 23-40.
15. Зыза А.В. Алгебраические инвариантные соотношения в решении одной задачи о движении гиростата / А.В. Зыза // Механика твердого тела. – 2019. – Вып. 49. – С.78-86.
16. Зыза А.В. Классификация полиномиальных решений уравнений динамики гиростата, имеющего неподвижную точку / А.В. Зыза // Механика твердого тела. – 2021. – Вып. 51. – С.90-108.
17. Зыза А.В. Новые классы частных решений одной задачи о движении гиростата / А.В. Зыза, Т.В. Хомяк, Е.С. Платонова // Вестн. Удмуртского ун-та. Математика. Механика. Компьютерные науки. – 2022. – Т. 32, вып. 2. – С. 298-318.
18. Зыза А.В. О новых решениях полиномиального класса Коносевиича-Поздняковича одной задачи динамики твердого тела с неподвижной точкой / А.В. Зыза, Р.Н. Нескородев // Журнал теоретической и прикладной механики. – 2024. – №2 (87). – С. 5-17.

Поступила в редакцию 01.11.2024 г.

INVESTIGATION OF THE GYROSTAT MOTION EQUATIONS IN MAGNETIC FIELD BASED ON POLYNOMIAL SOLUTIONS

A. V. Zyza, R. N. Neskorojev, E. S. Platonova

The article studies the existence conditions for partial solutions of a special class of polynomial structure of the motion equations of a gyrost at in a magnetic field, taking into account the Barnett-London effect. A new partial solution of the specified class, described by elliptic time functions, has been constructed.

Keywords: polynomial solutions, invariant relations, gyrost at, Barnett-London effect, elliptic functions.

Зыза Александр Васильевич

доктор физико-математических наук, доцент;
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный
университет», г. Донецк, ДНР, РФ;
ФГБНУ «Институт прикладной математики и
механики», г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: z9125494@mail.ru
ORCID: 0009-0001-3452-4916
AuthorID: 1192046

Zyza Alexander Vasilievich

Doctor of Physico-Mathematical Sciences, Docent;
Donetsk State University, Donetsk, DPR, RF;
Institute of Applied Mathematics and Mechanics,
Donetsk, DPR, RF.

Нескородев Роман Николаевич

доктор физико-математических наук, доцент;
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: nrorn72@mail.ru
ORCID: 0009-0009-4575-677X
AuthorID: 877054

Neskorojev Roman Nikolaevich

Doctor of Physico-Mathematical Sciences, Docent;
Donetsk State University, Donetsk, DPR, RF.

Платонова Елена Сергеевна

Старший преподаватель кафедры прикладной
математики и теории систем управления
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: elenasergeevna9@mail.ru
ORCID: 0009-0002-5706-856X
AuthorID: 1253032

Platonova Elena Sergeevna

Senior Lecturer, Department of applied mathematics
and control systems theory, Donetsk State University,
Donetsk, DPR, RF.
E-mail: elenasergeevna9@mail.ru

Х И М И Ч Е С К И Е Н А У К И

УДК 547.022+547.717

DOI: 10.5281/zenodo.14276568

EDN: SMOFVV

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ И НУКЛЕОФИЛЬНОСТИ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ И ФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО РАСКРЫТИЯ ЭПОКСИДНОГО ЦИКЛА

© 2024. С. Г. Бахтин, А. В. Чарьяров

Предложен новый спектрофотометрический метод определения содержания тетраалкиламмониевых или фосфониевых солей, основанный на хромогенной S_N2 реакции раскрытия оксиранового цикла в системах «эпоксид – соль $R_4N^+X^-$ или $R_4P^+X^-$ – протонодонорный реагент». Исследованы формально-кинетические закономерности реакции раскрытия эпоксидного цикла в предложенных системах.

Ключевые слова: тетраалкиламмоний, тетраалкилфосфоний, оксиран, эпоксид, нуклеофильность

Введение. Тетраалкиламмониевые $R_4N^+X^-$ и фосфониевые соли $R_4P^+X^-$ широко используются в тонком и промышленном органическом синтезе. В частности, они выступают катализаторами при производстве эпоксидных смол, применяемых в качестве покрытий с высокой механической прочностью и адгезией при нанесении на различные подложки [1, 2].

Известно, что каталитическая активность четвертичных аммониевых солей соизмерима или выше, чем у третичных аминов [3]. Однако такие соли не всегда удается отделить после синтеза путем промывки водой, поскольку часто они имеют высокую растворимость как в водной, так и в органической фазах [4].

Для контроля содержания $R_4N^+X^-$ и $R_4P^+X^-$ разработаны специальные чувствительные и точные методы. Например, для определения остаточной концентрации $Me_4N^+Cl^-$ в эпоксидных покрытиях предложена ионная хроматография с различными детекторами [5, 6] и тонкослойная хроматография (ТСХ) [7]. Однако методы ТСХ не являются количественными, а высокоэффективная ионная хроматография требует дорогостоящего оборудования и характеризуется продолжительным временем анализа.

В недавней работе [8] по изучению распределения $R_4N^+X^-$ и $R_4P^+X^-$ в двухфазных системах «вода–органический растворитель» использовали количественный ЯМР (qNMR) и гравиметрию, причем, как отмечают авторы, гравиметрия дает более надежные результаты.

Ранее нами были предложены новые реакционные системы «эпоксид (Е) – тетраалкиламмониевая соль ($R_4N^+X^-$) – протонодонорный реагент (АН) – органический растворитель», в которых протекает хромогенная реакция S_N2 -раскрытия оксиранового цикла, что позволяет анализировать содержание эпоксидных соединений с использованием кинетических методов (по начальной скорости накопления окрашенного продукта) [9]. В настоящей работе нами показано, что если в таких системах использовать эпоксид одновременно и как реагент, и как растворитель, то

становится возможным проводить количественное спектрофотометрическое определение содержания $R_4N^+X^-$ и $R_4P^+X^-$.

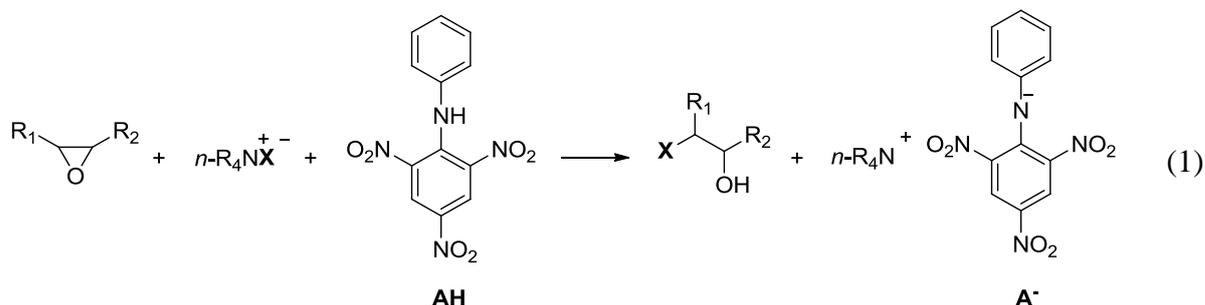
Методика эксперимента. 2-Хлор-1,3,5-тринитробензол (Sigma-Aldrich; 98 %), анилин (Sigma-Aldrich; 99,5 %), иодид тетрабутиламмония (Sigma-Aldrich; 98 %), моногидрат бромиды N-цетилпиридиния (Sigma-Aldrich; 98 %), хлорид тетрафенилфосфония (Acros Organics; 98 %) использовали без предварительной очистки. Эпихлоргидрин (Синбиас) перегоняли над NaOH.

2,4,6-Тринитро-N-фениланилин (протонодонор АН) синтезировали по следующей методике. В 10 мл этанола растворяли 2,0 г 2,4,6-тринитрохлорбензола (0,0081 моль), добавляли 0,75 г анилина (0,0081 моль) и 0,65 г CH_3COONa для связывания выделяющейся в ходе реакции HCl. Кипятили смесь на электроплитке в течение 1 ч. После охлаждения смеси до комнатной температуры выпадал оранжевый осадок продукта, который отфильтровывали на воронке Бюхнера в вакууме, промывая небольшим количеством холодного этанола. Полученное вещество характеризуется высокой чистотой и пригодно для спектрофотометрических измерений. Выход 2,3 г (67 %). Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$): δ , м.д.: 10,23 (с, 1H, NH), 9,01 (с, 2H), 7,00 (д, 2H), 7,32 (т, 2H), 7,22 (т, 1H). Спектр ЯМР ^{13}C (400 МГц, $CDCl_3$): δ , м.д.: 120,5, 126,6, 127,2, 129,4, 135,0, 136,7, 137,3, 138,4.

Методом УФ-спектрофотометрии отслеживали протекание реакции. Протонодонор и соль в разных соотношениях по отдельности растворяли в ЭХГ суммарным объемом 5 мл и помещали растворы в разные отростки кинетической колбы. Колбу помещали в термостат при $T = 318 \pm 1$ К. После термостатирования (10 мин) растворы быстро смешивали интенсивным встряхиванием колбы и помещали в термостатируемую кювету спектрофотометра с длиной оптического пути $l = 1$ см. Измеряли оптическую плотность реакционной смеси при $\lambda = 510$ нм относительно чистого ЭХГ. Измерение проводили с помощью УФ-спектрометра Solar UV-VIS PB 2201.

Константы скорости реакции определяли на основании кинетических кривых, полученных при $T = 308 \pm 1$ К при одинаковых начальных концентрациях протонодонора и соли.

Анализ результатов. В работе [9] нами была предложена реакционная система для спектрофотометрического определения эпоксидных соединений по реакции (1) в присутствии хромогенного протонодонорного реагента АН.



Предложенную систему можно, с другой стороны, также использовать и для количественного определения аниона четвертичной аммониевой или фосфониевой соли. Обнаружение аниона соли в предложенной системе возможно за счет батохромного сдвига максимума поглощения (рис. 1), связанного с расходом в реакции аниона соли совместно с АН и оксираном и с одновременным образованием анионной формы А⁻.

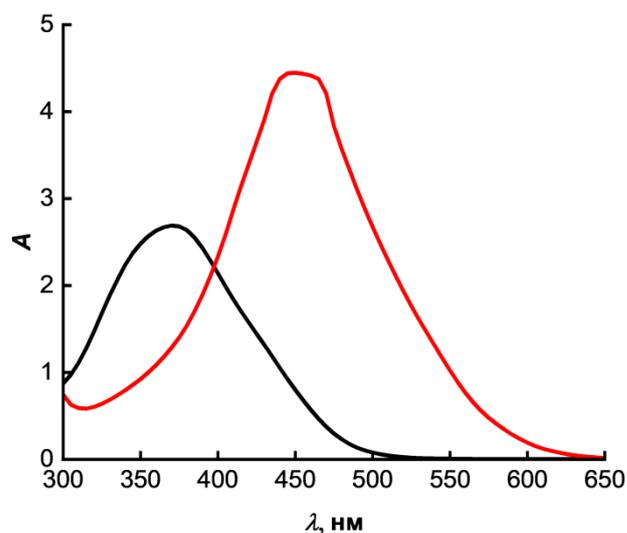


Рис. 1. Электронные спектры системы «ЭХГ – $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Г}$ – АН» до и после протекания реакции

С целью детального изучения предлагаемого подхода для количественного определения четвертичных аммониевых и фосфониевых солей по оптической плотности раствора в конечный момент реакции была проведена серия экспериментов. Для этого условия эксперимента подбирали так, чтобы достигнуть максимальной скорости реакции в условиях недостатка нуклеофильного агента. Реакцию проводили в чистом ЭХГ (растворитель и реагент одновременно) и в избытке протондонорного реагента АН относительно соли для того, чтобы в системе было возможно полное расходование нуклеофильного реагента, что четко удалось бы обнаружить с использованием УФ-спектроскопии. При этом были получены кинетические кривые для реакционных систем с участием $\text{Ph}_4\text{P}^+\text{Cl}^-$ (рис. 2, а), CetPyBr (рис. 2, б) и $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Г}$ (рис. 2, в). В определенный момент времени на графиках наблюдается выход кривых на плато, после которого накопление окрашенного продукта прекращается. Это обусловлено практически полным израсходованием реагента, взятого в недостатке – тетраалкиламмониевой или фосфониевой соли – по реакции (1) нуклеофильного раскрытия эпоксидного кольца.

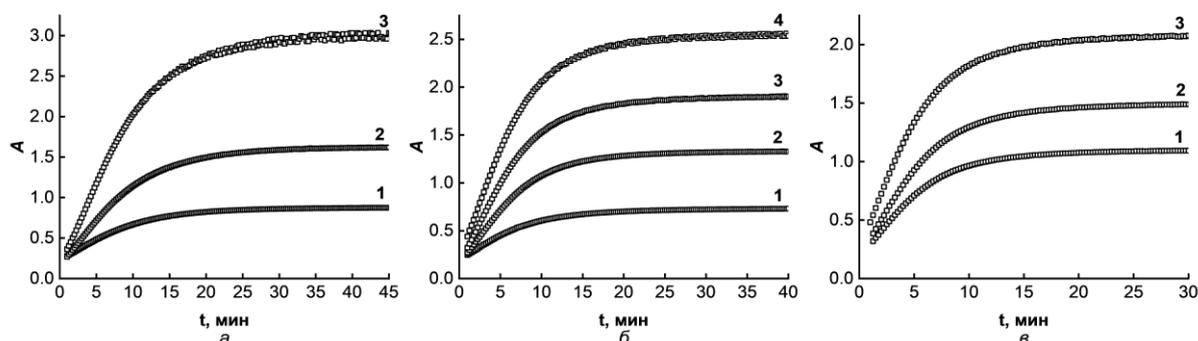


Рис. 2. Кинетические кривые накопления хромогенного продукта при варьировании концентрации $[\text{Hal}^-]$. Реакционные системы: а – $[\text{АН}]_0 = 1,03 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{Ph}_4\text{P}^+\text{Cl}^-]_0 = 6,14 \cdot 10^{-5}$ моль/л (1), $1,23 \cdot 10^{-4}$ моль/л (2), $2,46 \cdot 10^{-4}$ моль/л (3); б – $[\text{АН}]_0 = 1,00 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{CetPyBr}]_0 = 5,33 \cdot 10^{-5}$ моль/л (1), $1,07 \cdot 10^{-4}$ моль/л (2), $1,60 \cdot 10^{-4}$ моль/л (3), $2,13 \cdot 10^{-4}$ моль/л (4); в – $[\text{АН}]_0 = 9,96 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Г}]_0 = 8,72 \cdot 10^{-5}$ моль/л (1), $1,22 \cdot 10^{-4}$ моль/л (2), $1,74 \cdot 10^{-4}$ моль/л (3)

Это предположение подтверждается зависимостью максимума оптической плотности A_{max} (значение на плато) от начальной концентрации галогенид-аниона исследуемой соли (рис. 3). Наблюдается прямолинейная корреляционная зависимость, позволяющая определять концентрацию исследуемого галогенид-аниона по кинетическим данным с использованием калибровочного графика.

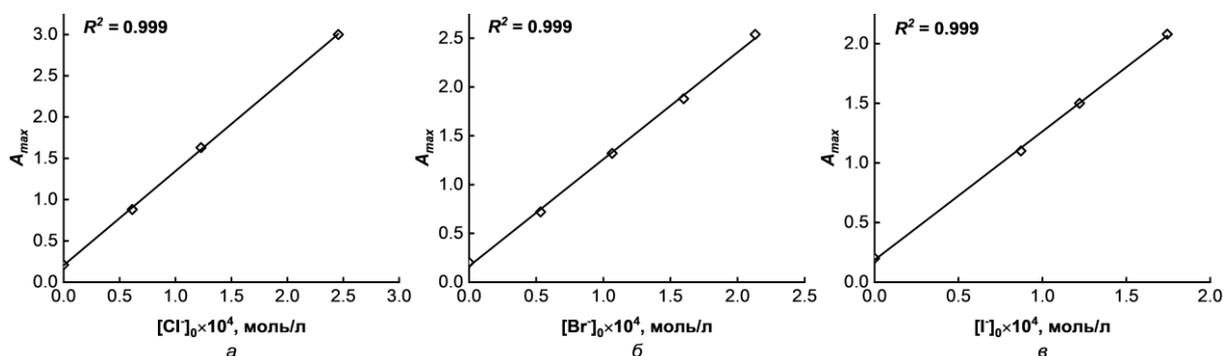


Рис. 3. Зависимость максимума оптической плотности от начальной концентрации $[Ph_4P^+Cl^-]_0$ (а), $[CetPyBr]_0$ (б) и $[n-Bu_4N^+I^-]_0$ (в)

Кроме того, учитывая, что количество накопленного хромогенного продукта пропорционально количеству нуклеофила, вступившего в реакцию раскрытия оксиранового цикла, можно ожидать, что зависимость максимальной оптической плотности A_{max} от начальной концентрации нуклеофильного реагента будет одинаковой для любого нуклеофила, независимо от природы как аниона, так и катиона соли. Данное предположение подтверждается данными рис. 4, на котором приведена зависимость оптической плотности A_{max} от начальной концентрации нуклеофильного реагента одновременно для всех изученных солей.

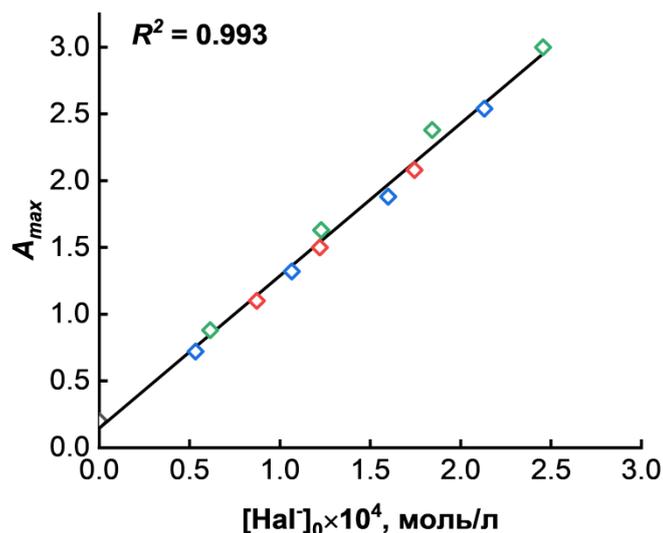


Рис. 4. Общий график зависимости максимума оптической плотности A_{max} от начальной концентрации $[Hal^-]_0$ (зеленые точки – $Ph_4P^+Cl^-$, синие – $CetPyBr$, красные – $n-Bu_4N^+I^-$)

Таким образом, полученная корреляционная зависимость может быть использована для УФ-спектрофотометрического определения концентрации четвертичных аммониевых или фосфониевых солей с любым катионом или анионом.

Необходимым условием для применения предлагаемого подхода является растворимость исследуемой соли в среде ЭХГ ($\epsilon = 22,6$) [10].

Варьирование природы аниона соли в реакции должно отражаться на наблюдаемой константе скорости реакции k_{exp} . С учетом большого избытка протонодонора и оксирана по отношению к соли можно полагать, что эти условия реакции соответствуют псевдопервому порядку по отношению к аниону. Это позволяет рассчитывать k_{exp} с использованием метода Гуггенгейма (рис. 5) [11]. Для этого получали кинетические кривые ($T = 308$ К) при одинаковых начальных концентрациях протонодонора ($2,50 \cdot 10^{-3}$ моль·л $^{-1}$) и исследуемой соли ($1,00 \cdot 10^{-3}$ моль·л $^{-1}$) и при варьировании природы аниона соли.

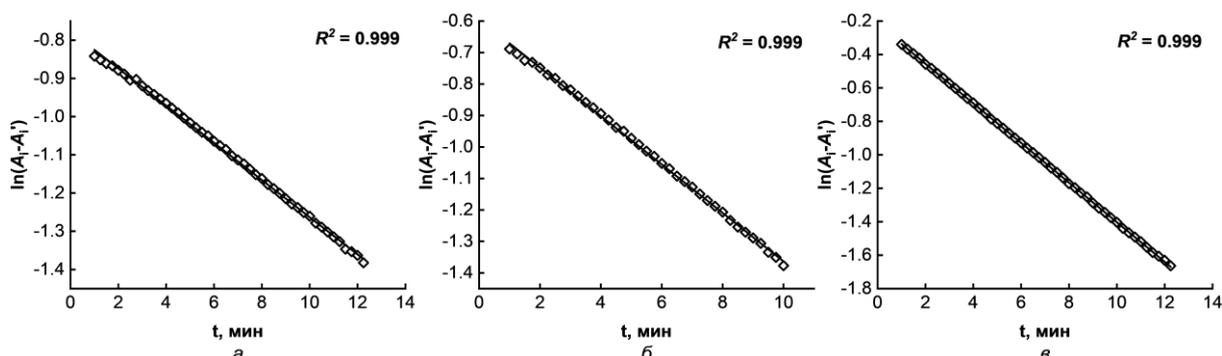


Рис. 5. Определение константы скорости хромогенной реакции по методу Гуггенгейма для $\text{Ph}_4\text{P}^+\text{Cl}^-$ (а), $\text{C}_6\text{H}_5\text{PyBr}$ (б) и $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\Gamma^-$ (в)

Полученные зависимости являются линейными, что подтверждает обоснованность применения метода Гуггенгейма и порядок реакции по $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$ и $\text{R}_4\text{P}^+\text{X}^-$. Тангенсы углов наклона представляют собой k_{exp} и равны $(4,87 \pm 0,03) \cdot 10^{-2}$ (Cl^-), $(7,70 \pm 0,04) \cdot 10^{-2}$ (Br^-), $(11,85 \pm 0,01) \cdot 10^{-2}$ (Γ^-), соответственно.

На основании полученных констант скорости строили зависимость $\lg k_{exp}$ от нуклеофильности (рис. 6). Константы нуклеофильности брали из работы [12]. Наблюдаемая зависимость является линейной с высоким значением коэффициента корреляции.

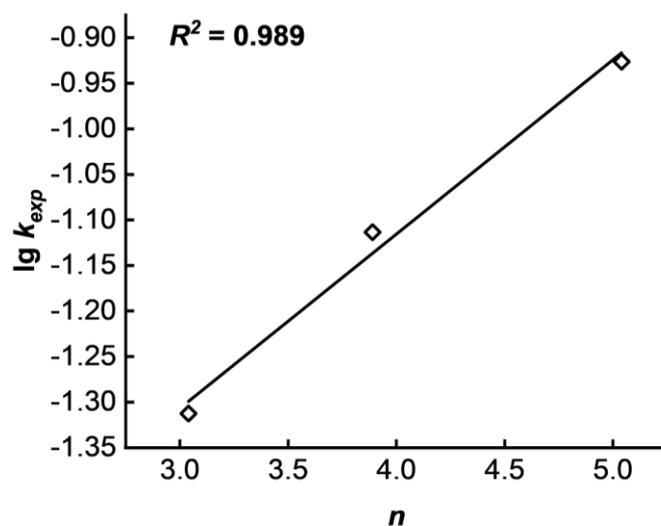


Рис. 6. Зависимость логарифма константы скорости хромогенной реакции от нуклеофильности аниона тетраалкиламмониевой или фосфониевой соли

Таким образом, скорость изученной реакции напрямую зависит от нуклеофильности аниона четвертичной аммониевой или фосфониевой соли. Это наблюдение может служить инструментом для прогнозирования и подбора наиболее реакционноспособного нуклеофильного агента для данной реакции. Также представленная система является удобной воспроизводимой моделью для определения новых констант нуклеофильности различных анионов.

Выводы. Предложены реакционные системы «эпоксид – тетраалкиламмониевая или фосфониевая соль – протондонорный реагент», где протекает хромогенная S_N2 реакция раскрытия оксиранового цикла, с помощью которой возможно проводить количественное спектрофотометрическое определение содержания $R_4N^+X^-$ и $R_4P^+X^-$. Исследованы формально-кинетические закономерности реакции раскрытия эпоксидного цикла эпихлоргидрина в таких системах солями тетраалкиламмония или фосфония; определен порядок реакции и рассчитаны наблюдаемые константы скорости. Кроме того, выявлены количественные закономерности, которые могут быть использованы для определения констант нуклеофильности анионов с использованием спектрофотометрического метода.

Исследование выполнено в рамках деятельности молодежной лаборатории по исследованию реакционной способности органических соединений (№ госрегистрации НИОКТР 124051400022-7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boccacci Mariani M. et al. A rapid HPLC method for the quantitative determination of tetramethylammonium chloride in some aqueous solutions used as food simulants // *Chromatographia*. – 1993. – Vol. 36, No. 1. – P. 362-364.
2. Bawn C. S. H. Encyclopedia of polymer science and engineering // *Polymer*. – 1987. – Vol. 28, No. 7. – P. 1234.
3. Usachev V.V., Shved E.N. Acidolysis of epichlorohydrin by acetic acid in the presence of tetraethylammonium bromide // *Mendeleev Communications*. – 2002. – Vol. 12, No. 3. – P. 113-114.
4. Starks C. M., Halper M. Phase-transfer catalysis: fundamentals, applications, and industrial perspectives. – Springer Science & Business Media, 2012.
5. Zolotov Y. A. Ion chromatography in water analysis / Y. A. Zolotov, O. A. Shpigun. – Chichester: Ellis Horwood, 1988. – 188 p.
6. Saitoh H. et al. Determination of tetramethylammonium ion in shellfish by ion chromatography // *Journal of Chromatography A*. – 1983. – Vol. 281. – P. 397-402.
7. McLean W. F. H., Jewers K. Thin-layer chromatography of quaternary ammonium salts on alumina layers // *Journal of Chromatography A*. – 1972. – Vol. 74, No. 2. – P. 297-302.
8. Fox R. J., Qiu J. General User Guide for Partitioning of Tetraalkylammonium and Tetraalkylphosphonium Salts: Impacts of Cation, Anion, and Solvent // *Organic Process Research & Development*. – 2019. – Vol. 24, No. 2. – P. 235-241.
9. Charyarov A., Bakhtin S. Kinetic, Spectral and Mechanistic Regularities of New Reaction Systems With Chromogenic S_N2 -Type Reaction for Detection of Epoxy Compounds // *Journal of Physical Organic Chemistry*. – 2024. – P. e4668.
10. CRC handbook of chemistry and physics / Lide D. R. (ed.). – CRC press, 2004. – Vol. 85.
11. Niebergall P. J., Sugita E. T. Utilization of the Guggenheim method in kinetics // *Journal of pharmaceutical sciences*. – 1968. – Vol. 57, No. 10. – P. 1805-1808.
12. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций / В. А. Пальм. – Химия, 1977. – 360 с.

Поступила в редакцию 25.11.2024 г.

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF THE CONCENTRATION AND NUCLEOPHILICITY OF QUATERNARY AMMONIUM AND PHOSPHONIUM SALTS BASED ON THE REACTION OF NUCLEOPHILIC OPENING OF THE EPOXIDE RING

S.G. Bakhtin, A.V. Charyarov

A new spectrophotometric method for determining the content of tetraalkylammonium or phosphonium salts is proposed, based on the chromogenic S_N2 reaction of oxirane ring opening in the systems "epoxide – salt $R_4N^+X^-$ or $R_4P^+X^-$ – proton donor reagent". Formal kinetic patterns of the epoxide ring opening reaction in the proposed systems are investigated.

Keywords: tetraalkylammonium, tetraalkylphosphonium, oxirane, epoxide, nucleophilicity

Бахтин Станислав Геннадиевич

Кандидат химических наук, доцент;
декан химического факультета
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: s.bahtin@donnu.ru
ORCID: 0000-0003-3401-8770
Author ID: 899199

Bakhtin Stanislav Gennadievich

Candidate of Chemical Sciences, Docent;
Dean of the Faculty of Chemistry,
Donetsk State University, Donetsk, DPR, RF.

Чарьяров Антон Вячеславович

лаборант молодежной лаборатории по
исследованию реакционной способности
органических соединений, магистр
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: anton.charyarov@mail.ru
ORCID: 0009-0004-2028-4925

Charyarov Anton Vyacheslavovich

Laboratory assistant of the Youth scientific laboratory
for the study of the reactivity of organic compounds,
Master's Degree student,
Donetsk State University, Donetsk, DPR, RF.

ЭПОКСИДНО-ТИТАНОКСИДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

© 2024. *А. Д. Верескун, В. М. Михальчук, Р. И. Лыга, В. А. Глазунова,
О. Ф. Николаева, Д. Э. Радченко*

Золь-гель методом проведен синтез эпоксидных нанокompозитов, наполненных диоксидом титана, который формировался одновременно с поликонденсацией между смолой и амином. Частицы титаноксидного нанонаполнителя образовывались посредством гидролитической поликонденсации тетрабутоксититана. В качестве матрицы композитов использовали эпоксидно-аминный полимер Eponex 1510 / Jeffamine T-403. Получены композиты, содержащие до 10 масс.% TiO_2 . Ключевым фактором, определяющим свойства полученных композитов, является формирование трехмерной титаноксидной сетки по всему объему композита. Вследствие этого повышается температура стеклования образцов и температура завершения их перехода в высокоэластическое состояние. Синтезированные эпоксидно-титаноксидные композиты являются более устойчивыми к высокотемпературному окислению кислородом, а также к изотермической и неизотермической термоокислительной деструкции. Основная стадия деструкционного процесса нанокompозитов начинается при более высоких температурах и протекает с заметно меньшей скоростью.

Ключевые слова: эпоксидные нанокompозиты; золь-гель метод; оксид титана; аминное отверждение; структура; термоокислительная деструкция.

Введение. Разработка органо-неорганических гибридных и нанокompозитных материалов с использованием различных наполнителей занимает особую нишу в области материаловедения. Например, внутри органической полимерной матрицы с помощью золь-гель процесса может быть создана неорганическая сетка из алкоксидов металлов [1]. Используя гибкость условий этой технологии, могут быть получены материалы с армирующей фазой в нанометровом масштабе. Сочетание твердости и термической стабильности неорганического наполнителя и прочности органического полимера приведет к улучшенным термическим и механическим свойствам.

Органо-неорганические гибридные материалы на основе эпоксидных смол могут использоваться в качестве твердых, прозрачных, устойчивых к растворителям и царапинам антикоррозионных полимерных пленок с большей механической прочностью [2], термической стабильностью и меньшей воспламеняемостью [3]. Одним из наиболее подходящих неорганических нанонаполнителей для эпоксидных связующих является диоксид титана: он может быть либо диспергирован в полимерной матрице в виде наночастиц, либо TiO_2 -сетка может быть создана *in situ* путем гомогенного смешивания прекурсоров в двухэтапной последовательной или одновременной полимеризации. Микроструктура и свойства эпоксидно-титаноксидных соединений являются прямым следствием межфазных взаимодействий между органической и неорганической фазами [1]. Чем сильнее межфазное взаимодействие, тем лучше совместимость и, следовательно, лучше свойства гибридного материала.

Добавление и полимеризация различных прекурсоров, их количество и условия синтеза оказывают значимое влияние на конечные свойства получаемых материалов. Соответственно, нанокompозиты с одинаковой матрицей, но получаемые при разных условиях, ведут себя по-разному. Поэтому совмещением органо-неорганической фаз получают материалы с различными микроструктурами и свойствами [3].

Золь-гель метод синтеза эпоксидно-титаноксидных материалов может быть осуществлен с использованием разных подходов. Например, авторы исследования [4] получали такие композиты и одностадийным процессом, когда все реакционные компоненты смешиваются сразу, и двухстадийным процессом, когда тетрабутоксититан предварительно гидролизуют в присутствии катализатора, а затем смешивают с органической фазой. В частности, в наших предыдущих исследованиях была предложена методика, для получения нанокомпозитов путем гидролиза и конденсации алкоксида титана *in situ* [5]. Неорганический оксидный наполнитель формировали из тетрабутоксититана с использованием золь-гель технологии без использования органических растворителей и введения воды в реакционную систему. Образованные наночастицы TiO_2 создают эффект повышения жесткости полимерной матрицы. Это было обусловлено двумя аспектами: присутствием нанонаполнителя, который может ограничивать подвижность цепей, и, что наиболее важно, более высокой плотностью сшивки по сравнению с исходной ненаполненной эпоксидной матрицей. Такой интересный результат предполагает, что частицы TiO_2 действуют не только как жесткий наполнитель, встроенный в полимерную матрицу, но и как дополнительные центры сшивки. Так, в работе [6] с помощью твердотельного ядерного магнитного резонанса установлено, что частицы диоксида титана связаны с полимерной сеткой через водородные связи между карбоксильными группами полимера и титанолами (Ti-OH) на поверхности частиц.

Целью данного исследования было синтезировать одностадийным золь-гель методом эпоксидно-титаноксидные композиты аминного отверждения с использованием низковязкого эпоксидного олигомера и тетрабутоксид титана, а также изучить структуру и свойства полученных образцов.

Экспериментальная часть. В качестве исходных веществ для формирования ненаполненной и модифицированной полимерной матрицы использовали эпоксидную смолу Eponex 1510 (циклоалифатический олигомер, ЭЧ = 24 %; $\rho = 1,16\text{--}1,25 \text{ г/см}^3$; $\eta = 16\text{--}22 \text{ Па}\cdot\text{с}$ (25 °C)) и аминный отвердитель Jeffamine T-403 (полипропиленоксидтриамин, $M \approx 440 \text{ г/моль}$; $\rho = 0,978 \text{ г/мл}$; $\eta^{20} = 72 \text{ Сп}$; АНЭВ = 81 г/экв). В эпоксидно-аминную смесь вводили тетрабутоксид титана (ТБТ, $M = 320,5 \text{ г/моль}$; $\rho = 0,900 \text{ г/см}^3$ (25 °C)), из которого золь-гель методом при комнатной температуре получали титаноксидный нанонаполнитель. В результате гидролитической поликонденсации ТБТ формировался золь диоксида титана непосредственно в полимерном связующем. После удаления пузырьков воздуха композиции предавали форму образцов и проводили процесс отверждения согласно режиму: 3 суток при комнатной температуре и 6 часов при 120 °C. Композиты получали в виде пленок толщиной $0,2 \pm 0,01 \text{ мм}$ и образцов цилиндрической формы диаметром 10 мм.

Экстракцию компонентов, не подшитых к полимерной сетке, проводили ацетоном при температуре 50 °C на протяжении 3 суток, периодически заменяя растворитель свежей порцией. По разности в массе образца композита до и после экстрагирования рассчитывали выход золь-фракции W_{sol} .

Температуру стеклования T_g и температуру завершения перехода в высокоэластическое состояние T_e полимера и композитов определяли по термомеханической кривой, полученной при помощи автоматической лабораторной установки, состоящей из термокриокамеры ТК-500, измерителя-регулятора программного ТРМ251 фирмы ОВЕН и модуля введения МВА8. Измерения проводили на плёночных образцах размером $25 \times 6 \times 0,2 \text{ мм}$ при постоянно действующей растягивающей нагрузке. Скорость нагревания составляла $4 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$.

Для изучения кинетики процесса окисления полимера и композитов кислородом применяли газовольнометрическую установку, включающую специальный реактор для пленочных образцов толщиной 0,2 мм и массой 250–350 мг. Окисление субстрата осуществляли при 180 °С и давлении кислорода 0,1 МПа. Рассчитывали максимальную скорость поглощения кислорода плёночными образцами эпоксидного полимера и композитов.

Неизотермическую термоокислительную деструкцию полученных образцов исследовали на дериватографе Q 1500 D системы Paulik – Paulik – Erdey (Венгрия) в динамическом режиме в диапазоне температур 20–810 °С при скорости нагревания 10 °С·мин⁻¹. Исследования проводили в среде кислорода воздуха.

Полимерные образцы выдерживали в изотермических условиях при 180°С в присутствии кислорода воздуха. По потере образцов судили об их устойчивости к изотермическому старению.

Изображения сколов блочных образцов композитов получали методом двухступенчатых реплик. Образцы готовили с предварительным напылением углерода на поверхность скола с целью предотвращения склеивания полимера с нитроцеллюлозным клеем. Съёмка в просвечивающем электронном микроскопе JEM 200A (JEOL Ltd., Япония) проводилась на фотопленку фирмы «AGFA» (CAMERA CE, orthochromatic line film, ISO 9001 APPROVED).

Микроскопические исследования также проводили с использованием оптических микроскопов МБС-2 и VIOLAM ЛОМО, оснащенных цифровой видеокамерой.

Рентгенофазовый анализ плёночных образцов проводился на аппарате ДРОН-3 с использованием Cu-K α -излучения и Ni-фильтра в интервале углов 10–90 °(2 Θ). Для установления фазового состава образцов рентгенограммы снимались при скорости вращения счетчика 2°·мин⁻¹ (2 Θ).

Анализ результатов. С использованием золь-гель метода получены эпоксидно-титаноксидные композиты аминного отверждения на основе гидрированного аналога эпоксидно-диановой смолы ЭД-20 – диглицидилового эфира дициклогексилпропана Еропех 1510 и тетрабутоксид титана. Используемый алкоксид титана практически мгновенно гидролизует даже просто при контакте с влагой воздуха, а через 15 минут полностью завершается переход золь титаноксидных частиц в гель (рис. 1).

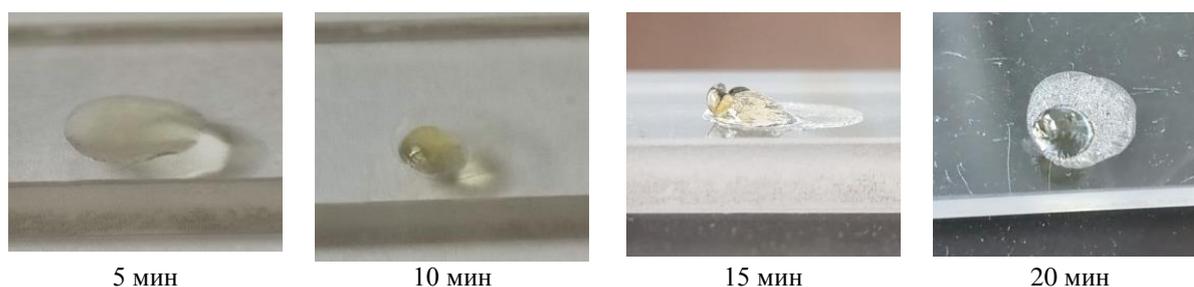


Рис. 1. Тетрабутоксититан на воздухе

Образование частиц титаноксидного нанонаполнителя в смеси смолы и аминного отвердителя также происходит очень быстро из-за абсорбированной из воздуха влаги в исходных компонентах реакционной смеси. Ранее было установлено, что содержание влаги, содержащейся в аминных отвердителях, является достаточным для того, чтобы начался гидролиз алкоксида [7]. Кроме того, амины способны катализировать золь-гель процесс, и их присутствие способствует более полному гидролизу предшественника

[8]. При получении образцов композитов, модифицированных частицами TiO_2 , алкоксид титана вводили в композицию в таком количестве, которое обеспечивает концентрацию наполнителя, равную 0,5–10 масс.%.

Немодифицированный полимер и титаноксидные композиты при комнатной температуре находятся в стеклообразном состоянии (табл. 1). Композиты, содержащие диоксид титана, прозрачные и имеют слабо выраженный желтоватый оттенок, усиливающийся с увеличением степени наполнения и в целом обусловленный введением тетрабутоксид титана в реакционную систему.

Таблица 1

Температура стеклования T_g , температура завершения перехода в высокоэластическое состояние T_e , температурный интервал α -релаксационного перехода ΔT и выход золь-фракции W_{sol} эпоксидного полимера и композитов при разном содержании диоксида титана

| $w(\text{TiO}_2)$, масс.% | T_g , °C | T_e , °C | ΔT , °C | W_{sol} , % |
|----------------------------|------------|------------|-----------------|----------------------|
| – | 61 | 66 | 5 | 3,4 |
| 0,5 | 63 | 69 | 6 | 3,3 |
| 1 | 63 | 76 | 13 | 3,4 |
| 2 | 65 | 77 | 12 | 3,1 |
| 3 | 70 | 84 | 14 | 3,0 |
| 4 | 72 | 87 | 15 | 4,1 |
| 5 | 72 | 91 | 19 | 4,9 |
| 7,5 | 76 | 112 | 36 | 5,6 |
| 10 | 84 | 172 | 88 | 7,3 |

Образцы, модифицированные диоксидом титана, продемонстрировали повышение термомеханических параметров, характеризующих густоту сшивки полимерной матрицы композитов (температура стеклования повышается на 2–23 °C, а температура завершения перехода в высокоэластическое состояние – на 3–106 °C). Такой результат говорит о проявлении наполнителем армирующего влияния на полимер аминного отверждения, и это влияние усиливается с повышением концентрации диоксида титана (см. табл. 1). Композиты, в которых концентрация оксида титана меньше 4 масс.%, имеют выход золь-фракции, не превышающий параметра немодифицированного полимера аминного отверждения. При достижении и превышении указанной концентрации наполнителя выход золь-фракции повышается, но существенно увеличивается только при наибольших степенях наполнения композитов. Данный факт объясняется реакциями, протекающими в реакционной системе с участием используемого алкоксида титана и приводящими к формированию диоксида титана (рис. 2). Побочными продуктами гидролитической поликонденсации ТБТ являются вода и спирт, которые также как и линейные и разветвленные полимерные цепи, не подшитые к сетчатой структуре композитов, являются составляющими золь-фракции, удаляющейся из образцов экстрагированием органическим растворителем.

Следует отметить, что с повышением содержания диоксида титана происходит значительное увеличение температурного интервала α -релаксационного перехода ΔT композитов (от 6 до 88 °C, тогда как у полимера этот показатель составляет всего 5 °C) (см. табл. 1), что следует интерпретировать, как повышение неоднородности их структуры, особенно при концентрациях TiO_2 7,5 и 10 масс.%.

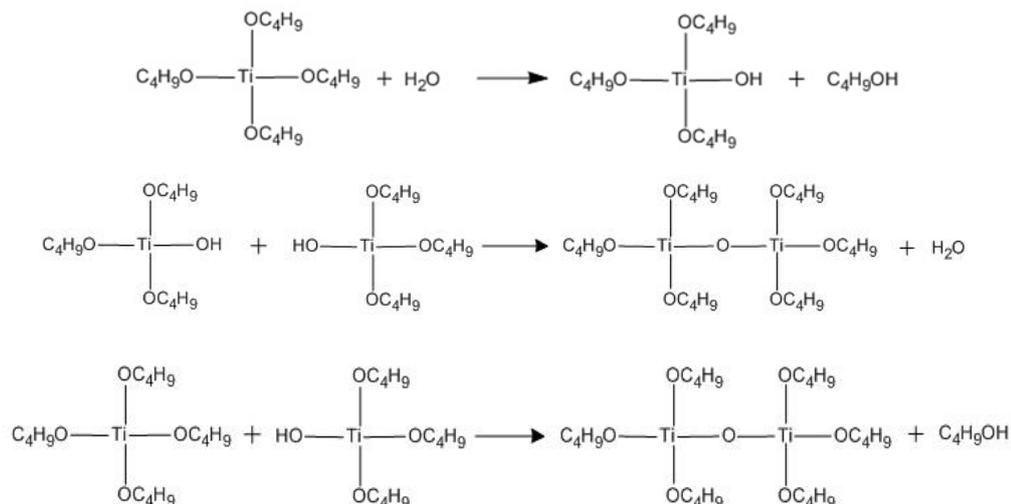
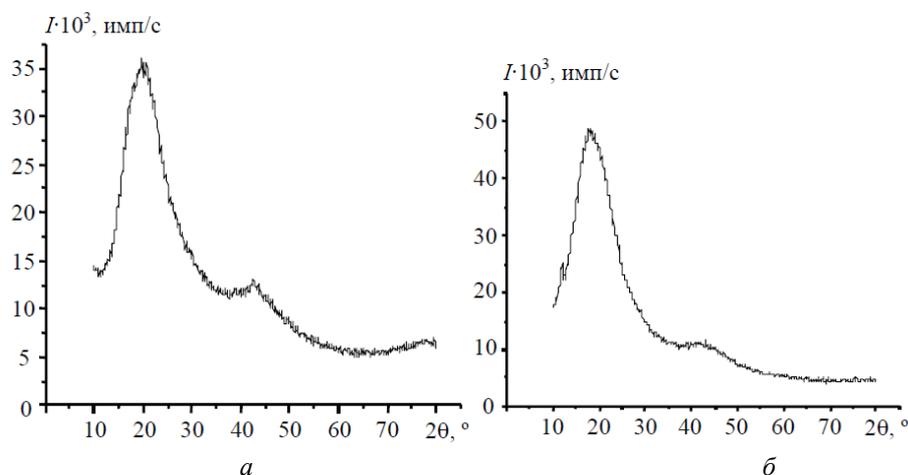
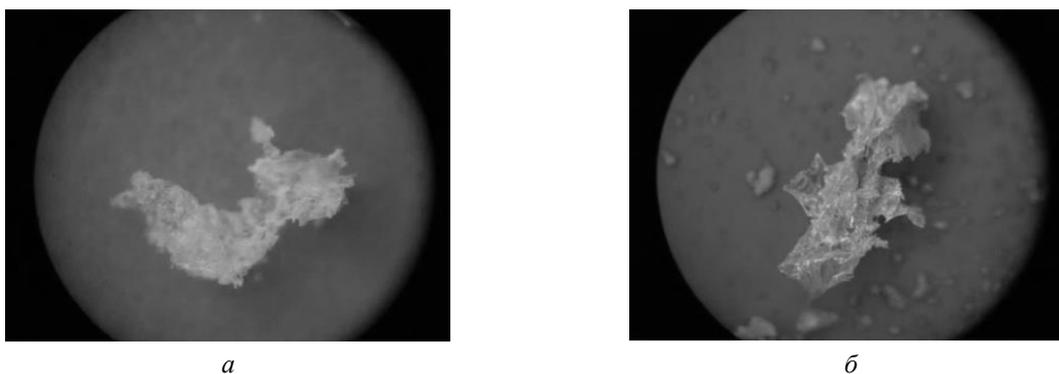


Рис. 2. Реакции, протекающие при гидролитической поликонденсации тетрабутоксид титана

Рентгенофазовый анализ полученных композитов показал, что при формировании неорганической составляющей композитов не происходит кристаллизации наполнителя. Рентгенограммы, соответствующие немодифицированному полимеру и эпоксидному композиту аминного отверждения, имеют вид, характерный для аморфных материалов (рис. 3).

Рис. 3. Рентгенограммы полимера (а) и композита (б) с содержанием TiO_2 3 масс. %

Микроскопические исследования образцов эпоксидно-титаноксидных композитов после высокотемпературного отжига показали, что синтезируемый *in situ* титаноксидный наполнитель в полученных композитах формирует трехмерную сетку, и все это происходит в реакционной системе, содержащей эпоксидный олигомер и аминный отвердитель. Титаноксидная сетка успевает образоваться, потому что полимерная органическая матрица формируется значительно медленнее [7]. При визуальном изучении образцов композитов после выгорания их органической составляющей видно, что остаток образца представляет собой аэрогель, плотность которого повышается с увеличением содержания диоксида титана в исходных образцах композитов (рис. 4). Образцы аэрогеля, полученного из композитов с большой степенью наполнения, характеризуются блеском при их искусственном освещении из-за спекания частиц диоксида титана при высоких температурах.



$w(\text{TiO}_2) = a - 5; \bar{b} - 10$ масс.%

Рис. 4. Микрофотографии титаноксидных композитов после высокотемпературного отжига

Микрофотографии поверхности скола композита, модифицированного диоксидом титана, которые были получены трансмиссионной электронной микроскопией, подтверждают представления о формировании неорганической трехмерной сетки, образованной частицами диоксида титана, по всему объему образца. На изображениях скола в расположении оксидных частиц прослеживается порядок, что напоминает «ветви» массово-фрактальных агрегатов (рис. 5). Формирующийся неорганический массовый фрактал пронизывает весь объем композита, что согласуется с результатами, представленными выше. При этом размер титаноксидных частиц составляет 50–60 нм.

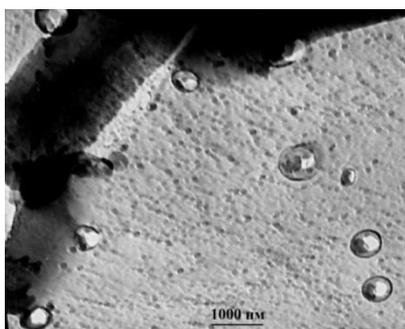


Рис. 5. ПЭМ-изображение ($\times 10000$) поверхности скола композита, содержащего 2 масс.% TiO_2

Формирование Ti–O–Ti сетки, которая армирует органическую полимерную матрицу, отражается на устойчивости полученных композитов к изотермическому старению в присутствии кислорода воздуха. Установлено, что немодифицированный полимер через 30 часов термообработки при 180 °С теряет более 22 % своей массы (рис. 6, *a*). Синтезированный золь-гель методом нанонаполнитель повышает устойчивость композитов к таким термоокислительным условиям. Причем, с увеличением концентрации титаноксидного наполнителя скорость потери массы образцами снижается на протяжении всего эксперимента. На более глубоких стадиях старения нивелируется различие в скорости потери массы композитами, у которых содержание диоксида титана составляет от 5 до 10 масс.% (рис. 6, *б*). В целом, скорость термоокислительной деструкции при изотермическом старении уменьшается практически на порядок при самых больших концентрациях TiO_2 -нанонаполнителя.

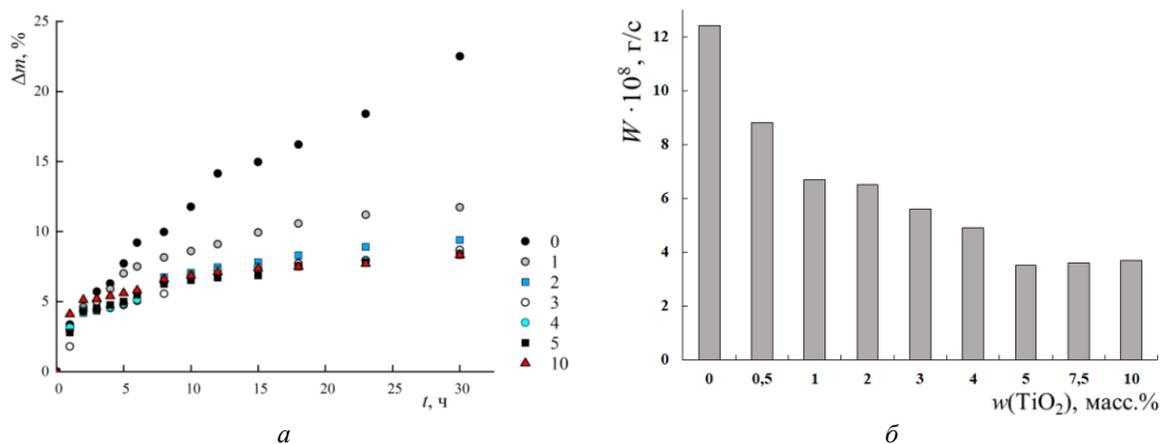


Рис. 6. Кинетические зависимости потери массы (а) и скорость потери массы (б) образцов полимера и композитов, содержащих 1–10 масс.% TiO_2 , в процессе изотермического старения. $T = 180^\circ\text{C}$

Стабилизирующее действие титаноксидного наполнителя в составе эпоксидных композитов аминного отверждения можно объяснить его влиянием на высокотемпературное окисление субстрата. При введении в состав композитов диоксида титана характер кинетических кривых поглощения кислорода не изменяется, и они отвечают обычному автокаталитическому процессу окисления карбоцепных полимеров. Установлено, что оксид титана ингибирует процесс окисления композитов кислородом при 180°C : с ростом степени наполнения скорость окисления уменьшается (рис. 7, а, б). Существенное снижение скорости поглощения кислорода наблюдается уже при 2 масс.% TiO_2 , а при концентрациях диоксида титана 5 масс.% и выше скорость поглощения кислорода композитом уменьшается более чем в 2 раза по сравнению с немодифицированным полимером. Наиболее устойчивым к высокотемпературному окислению кислородом является образец, содержащий 10 масс.% оксида титана в составе композита.

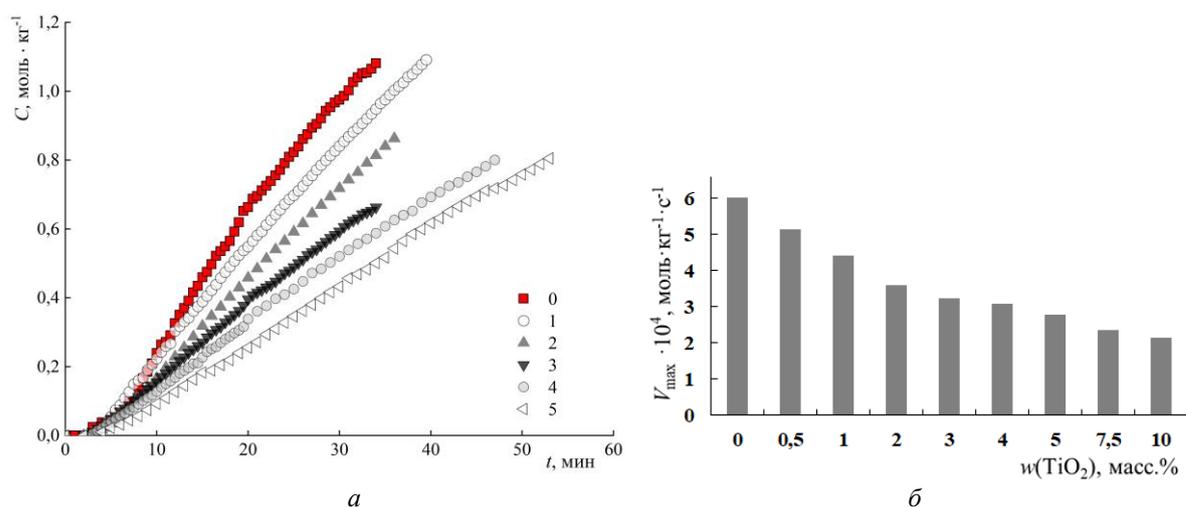


Рис. 7. Кинетические кривые поглощения кислорода (а) композитами и зависимость скорости развившегося процесса окисления (б) образцов от содержания TiO_2 . $T = 180^\circ\text{C}$

Природа ингибирующего влияния наполнителя на окислительный процесс композитов может быть различной. В литературных источниках говорится о том, что оксидный наполнитель может препятствовать проникновению кислорода в объем

композиата [9]. Другими авторами высказано предположение об антиоксидантных свойствах частиц наполнителя, которые могут участвовать в вырожденном разветвлении кинетических цепей окисления субстрата и в обрыве RO_2 -радикалов [10]. Обрыв кинетических цепей окисления теоретически возможен вследствие наличия большого количества гидроксильных групп на высокоразвитой поверхности нанонаполнителя, синтезируемого золь-гель методом [11]. Однако прямого подтверждения участия таких оксидов, как TiO_2 , в радикально-цепном окислительном процессе пока нет.

Однозначно можно отметить, что антиоксидантное действие титаноксидного наполнителя согласуется с влиянием данного наполнителя на параметры, характеризующие топологическую структуру композитов, которые свидетельствуют об увеличении густоты сшивки наполненной полимерной сетки композитов (табл. 1).

Следующим этапом работы было исследование термоокислительной деструкции полученных композитов в неизотермических условиях. Термогравиметрические исследования термоокислительной деструкции немодифицированного полимера аминного отверждения и эпоксидно-титаноксидных композитов при доступе кислорода воздуха были проведены в интервале температур от 20 до 810 °С (рис. 8, а, б). Для этого пленочные образцы измельчали перед помещением их в печь. На протяжении всего эксперимента увеличивалась температура с постоянной скоростью. Возможности прибора позволили проследить массу и скорость деструкции в каждый момент времени. Установлено, что неизотермическая деструкция чистого полимера аминного отверждения на основе смолы Eponex 1510 и полиамина Jeffamine T-403 проходит в три стадии:

- удаление легколетучих компонентов (влаги, а в случае композитов также спирта);
- основная стадия потери массы (218–432 °С), где с большой скоростью и практически одновременно идут процессы термической и термоокислительной деструкции полимера (композиата);
- высокотемпературное выгорание остатка (кокса) – медленная стадия в широком интервале температур (рис. 8, б).

Потеря массы образцов композитов в неизотермических условиях начинается ниже 50 °С, происходит непрерывно практически во всем температурном диапазоне (рис. 8, а), демонстрируя отсутствие четкого разграничения между стадиями деструкции.

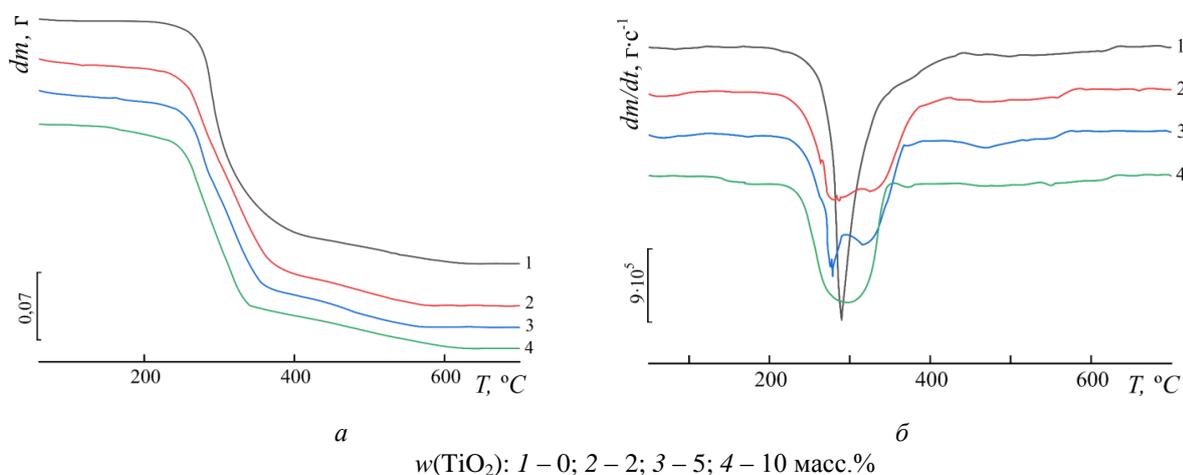


Рис. 8. Дериватографические кривые потери массы (а) и скорости потери массы (б) чистого полимера и титаноксидных композитов Eponex 1510/Jeffamine T-403

Анализ дериватографических кривых потери массы образцов и скорости потери массы показал, что термоокислительная деградация эпоксидно-титаноксидных композитов аминного отверждения имеет те же стадии, что и ненаполненного полимера, который выгорает полностью. Только минимум на дифференциальной зависимости, отвечающий основной стадии деструкции композитов, принимает более сложный вид, он уширяется, проявляя тенденцию к разделению на стадии (термоокислительную и термическую деструкцию). Здесь процесс идет со скоростью в 2–2,4 раза меньше, чем у чистого полимера (рис. 8, б). После отжига композитов, т. е. после полного выгорания их органической матрицы, остается неорганический аэрогель белого цвета (рис. 4), масса которого отвечает концентрации вводимого в состав композитов оксида титана. Такой характер термоокислительной деградации наблюдается для всех полученных образцов без исключения.

Для детального изучения влияния неорганического нанонаполнителя на термоокислительную деструкцию эпоксидных композитов были извлечены количественные параметры, представленные в таблице 2.

Таблица 2

Температуры, соответствующие 50 %-ной потере массы T_{50} , началу основной стадии деструкции T_{start} и максимальной скорости деструкции T_{max} полимера и эпоксидно-титаноксидных композитов

| $w(\text{TiO}_2)$, масс. % | T_{50} , °C | T_{start} , °C | T_{max} , °C |
|-----------------------------|---------------|-------------------------|-----------------------|
| 0 | 305 | 218 | 288 |
| 2 | 315 | 227 | 288 |
| 5 | 311 | 229 | 284 |
| 10 | 309 | 231 | 299 |

Результаты показали, что при наименьших и средних концентрациях диоксида титана температура, отвечающая максимальной скорости потери массы композитов, практически остается неизменной. Но при наибольшей степени наполнения данный параметр сдвигается в сторону больших значений на 11 °C. Присутствие нанонаполнителя в композитах увеличивает температуру, отвечающую 50 %-ной потере массы образцов, на 4–10 °C. Увеличение концентрации диоксида титана приводит также к повышению температуры, соответствующей началу основной быстрой стадии деструкции, на 9–13 °C (табл. 2).

Выводы. Золь-гель метод позволяет модифицировать эпоксидные полимеры аминного отверждения наноразмерным диоксидом титана и получать однородные стеклообразные пленочные и блочные образцы. Получены экспериментальные образцы, содержащие нанонаполнитель в широком концентрационном диапазоне. При применении такой технологии непосредственно в среде полимерного связующего частицы TiO_2 не только равномерно распределяются по всему объему синтезируемого композита, но и формируют массовые фракталы. Результат структурообразования неорганической составляющей композитов можно видеть на фотографиях образцов, полученных электронной микроскопией, а также после полного удаления органической полимерной матрицы путем высокотемпературного отжига. С увеличением концентрации нанонаполнителя плотность неорганической сетки повышается.

Образованная трехмерная титаноксидная сетка выполняет роль армирующего каркаса композитов, что приводит к повышению устойчивости образцов к термоокислительной деструкции в разных условиях. Скорость деструкции снижается с увеличением степени наполнения композитов, соответственно, с этой точки зрения наибольший интерес представляет композит, содержащий 10 масс. % TiO_2 . Однако еще

больше увеличивать концентрацию нанонаполнителя вряд ли стоит, поскольку при таком содержании диоксида титана резко снижается однородность структуры, что, в свою очередь, может ухудшить эксплуатационные свойства композитов.

Исследования проводились в рамках выполнения государственного задания (номер госрегистрации 124012400357-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. One pot synthesis of hybrid silica aerogels with improved mechanical properties and heavy metal adsorption: Synergistic effect of in situ epoxy-thiol polymerization and sol-gel process / Vinayak G. Parale [et al.] // Sep. Purif. Technol. – 2023. – Vol. 308. – P. 122934. – DOI: 10.1016/j.seppur.2022.122934.
2. A comprehensive review on smart anti-corrosive coatings / Gan Cui [et al.] // Prog. Org. Coat. – 2020. – Vol. 148. – P. 105821. – DOI: 10.1016/j.porgcoat.2020.105821.
3. In Situ Synthesis of Hybrid Inorganic–Polymer Nanocomposites / M. M. Adnan [et al.] // Polymers. – 2018. – Vol. 10, Issue 10. – P. 1129. – DOI: 10.3390/polym10101129.
4. Hydrophobic TiO₂–SiO₂ composite aerogels synthesized via in situ epoxy-ring opening polymerization and sol-gel process for enhanced degradation activity / V. G. Parale [et al.] // Ceram. Int. – 2020. – Vol. 46, Issue 4. – P. 4939-4946. – DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.10.231.
5. Формирование, структура и свойства эпоксидно-титаноксидных композитов аминного отверждения / Р. И. Лыга, Мальцева Н.А., Михальчук В.М. [и др.] // Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки. – 2023. – № 3. – С. 43-53. – EDN: WSEDOH.
6. Thermally and mechanically superior hybrid epoxy–silica polymer films via sol–gel method / T. Nazir [et al.] // Prog. Org. Coat. – 2010. – Vol. 69, Issue 1. – P. 100-106. – DOI: 10.1016/j.porgcoat.2010.05.012.
7. Лыга, Р. И. Формирование нанокompозитов на основе эпоксидных смол и тетраэтоксисилана / Р. И. Лыга, В. М. Михальчук, Т. Г. Тюрина // Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки. – 2020. – № 3-4. – С. 48-57. – EDN: IKDHXF.
8. Effect of metal cations on the kinetics of formation and structure of gels formed during the acid hydrolysis of tetraethoxysilane / E. A. Tarasenko, O. E. Lebedeva, G. S. Peters, A. A. Veligzhanin // Russ. J. Phys. Chem. – 2019. – Vol. 93, No. 9. – P. 1737-1740. – DOI: 10.1134/S0036024419090279.
9. Preparation of SiO₂-GO hybrid nanoparticles and the thermal properties of methylphenylsilicone resins / SiO₂-GO nanocomposites / G. Wu [et al.] // Thermochim. Acta. – 2015. – Vol. 613. – P. 77-86. – DOI: 10.1016/j.tca.2015.05.026.
10. Poly(methyl methacrylate)–TiO₂ nanocomposites obtained by non-hydrolytic sol–gel synthesis: the innovative tert-butyl alcohol route / D. Morselli, F. Bondioli, M. Fiorini, M. Messori // J. Mater. Sci. – 2012. – Vol. 47. – P. 7003-7012. – DOI: 10.1007/s10853-012-6651-4.
11. Wang, Ya. Polymeric organo-silane coatings for aluminum alloy corrosion protection by self-assembled method / Ya. Wang, Ya. Li, F. Wang // J. Chem. – 2012. – Vol. 9, No. 1. – P. 435-442. – DOI: 10.1155/2012/548143.

Поступила в редакцию 29.10.2024 г.

EPOXY-TITANIUM OXIDE NANOCOMPOSITES: SYNTHESIS AND PROPERTIES

A.D. Vereskun, V.M. Mikhal'chuk, R.I. Lyga, V.A. Glazunova, O.F. Nikolaeva, D.E. Radchenko

The epoxy nanocomposites were synthesized using the sol-gel method. The composites were filled with titanium dioxide, which was formed simultaneously with polycondensation between the resin and amine. Titanium oxide nanofiller particles were formed by hydrolytic polycondensation of tetrabutoxytitanium. Epoxy-amine polymer Eponex 1510 / Jeffamine T-403 was used as a matrix for the composites. Composites containing up to 10 wt.% TiO₂ were obtained. The key factor determining the properties of the obtained composites was the formation of a three-dimensional titanium oxide network throughout the entire volume of the composite. As a result, the glass transition temperature of the samples and the temperature of completion of their transition to a highly elastic state increase. The synthesized epoxy-titanium oxide composites are more resistant to high-temperature oxidation by oxygen, as well as to isothermal and non-isothermal thermo-oxidative destruction. The main stage of the destruction process of nanocomposites begins at higher temperatures and proceeds at a significantly slower rate.

Keywords: epoxy nanocomposites; sol-gel method; titanium oxide; amine curing; structure; thermal-oxidative degradation.

Верескун Анастасия Дмитриевна
инженер кафедры физической химии
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: nastyave22@gmail.com
ORCID: 0009-0008-4646-3429
AuthorID: 1222621

Михальчук Владимир Михайлович
доктор химических наук, профессор,
профессор кафедры физической химии
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: v.m.mikhalchuk@mail.ru
ORCID: 0009-0007-0897-9136
AuthorID: 192329

Лыга Рита Ивановна
кандидат химических наук, доцент,
доцент кафедры физической химии
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: lygarita@mail.ru
ORCID: 0000-0001-5012-5424
AuthorID: 958761

Глазунова Валентина Александровна
научный сотрудник отдела физики высоких
давлений и перспективных технологий
ФГБНУ «Донецкий физико-технический институт
им. А. А. Галкина», г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: glasnova-2007@rambler.ru
ORCID: 0009-0009-8804-2136

Николаева Ольга Федоровна
инженер 2 категории кафедры физической химии
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: nikolaevso_1975@mail.ru
ORCID: 0009-0000-1399-2641
AuthorID: 1232242

Радченко Денис Эдуардович
лаборант кафедры физической химии
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: denis.rakich2003@mail.ru
ORCID: 0009-0009-4648-6740

Vereskun Anastasia Dmitrievna
Engineer at the Department of Physical Chemistry,
FSBEI HE “Donetsk State University”,
Donetsk, DPR, RF.
E-mail: nastyave22@gmail.com

Mikhal’chuk Vladimir Mihaylovich
Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Professor of the Department of Physical Chemistry,
FSBEI HE “Donetsk State University”,
Donetsk, DPR, RF.
E-mail: v.m.mikhalchuk@mail.ru

Lyga Rita Ivanovna
Candidate of Chemical Sciences, Docent,
Assistant Professor at the Department of Physical
Chemistry, FSBEI HE “Donetsk State University”,
Donetsk, DPR, RF.
E-mail: lygarita@mail.ru

Glazunova Valentina Alexandrovna
Researcher of High Pressure and Advanced
Technology Department, FSBSI “Donetsk Institute for
Physics and Engineering named after A.A. Galkin”,
Donetsk, DPR, RF.
E-mail: glasnova-2007@rambler.ru

Nikolaeva Olga Fedorovna
Engineer 2nd category at the Department of Physical
Chemistry, FSBEI HE “Donetsk State University”,
Donetsk, DPR, RF.
E-mail: nikolaevso_1975@mail.ru

Radchenko Denis Eduardovich
Laboratory Assistant at the Department of Physical
Chemistry, FSBEI HE “Donetsk State University”,
Donetsk, DPR, RF.
E-mail: denis.rakich2003@mail.ru

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ ЭКСТИНКЦИИ ХИНОНОВ

© 2024. Е. М. Кравченко, В. С. Дорошкевич

На примере продукта окисления гидрохинона – *para*-бензохинона – сопоставлены различные методы определения коэффициента экстинкции на основе экспериментальных данных и квантово-химических расчетов (компьютерного моделирования). Используемые методы применены для определения коэффициента экстинкции продукта лакказного окисления пирокатехина (предположительно *ortho*-бензохинона).

Ключевые слова: аскорбиновая кислота, гидрохинон, лакказа, окисление, *para*-бензохинон, пирокатехин, спектрофотометрия.

Введение. Лакказы – медьсодержащие оксидазы, синтезируемые грибами, растениями, микроорганизмами. Ввиду высокой активности и способности окислять широкий круг органических субстратов в мягких условиях, эти ферменты представляют интерес для применения в биотехнологии, аналитической химии и других областях деятельности [1–4]. Исследование кинетики и механизма превращения субстратов в присутствии этих ферментов, знание природы продуктов необходимо для рационального использования этих реакций на практике.

Постановка задачи. Основным методом изучения кинетики расходования субстратов лакказы при их окислении и накопления продуктов является спектрофотометрия в ультрафиолетовом и видимом спектральном диапазоне. Далеко не всегда можно достоверно регистрировать кинетику процесса по расходу исходного субстрата. Кроме того, исследование механизма ферментативной реакции требует информации о структуре и количестве образующихся продуктов. Возникает необходимость определения их коэффициентов экстинкции прямыми или косвенными методами. Для решения этой задачи использовали несколько разных подходов:

1) метод градуировочного графика с использованием растворов доступных препаратов продуктов;

2) метод градуировочного графика с использованием продуктов, выделенных (экстрагированных) из реакционных смесей;

3) определение из данных кинетических исследований, используя полосы поглощения субстратов и продуктов, исходя из стехиометрической схемы процесса;

4) метод титрования восстановителем (аскорбиновой кислотой);

5) методы квантово-химического моделирования.

Методика эксперимента. В исследованиях использовали коммерческий препарат лакказы, выделенной из мицелия макромицета *Trametes versicolor* (Sigma). Гидрохинон (ГХ), пирокатехин (ПК) и *para*-бензохинон (*n*-БХ) очищали сублимацией, аскорбиновую кислоту – перекристаллизацией из водно-спиртового раствора. Чистоту веществ подтверждали измерением температур плавления и спектрофотометрически. Цитратный буферный раствор (рН 4,6, 0,1 М) готовили из соответствующих компонентов квалификации «ч.д.а.» согласно методикам, описанным в [5]. Метилтрет-

бутиловый эфир (МТБЭ) квалификации «х.ч.» («Синбиас») использовали без дополнительной очистки. Экстракцию проводили в мерном цилиндре, интенсивно встряхивая водную реакционную смесь с МТБЭ и оставляя ее для разделения. Органическую фазу отбирали автоматической пипеткой, растворитель удаляли вакуумированием при комнатной температуре.

Электронные спектры поглощения субстратов, *n*-БХ и реакционных смесей при лакказном окислении фенолов записывали на приборе SPECORD S 300 UV VIS (Германия). Для регистрации сигнала и первичной обработки полученных данных использовали программное обеспечение WinAspect. Математическую обработку экспериментальных данных проводили в программе MS Excel. Измерения pH буферных растворов проводили на иономере И-160 М.

Квантово-химические вычисления проводились с использованием пакета Gamess-US. Оптимизация структур предварительно осуществлялась полуэмпирическим методом PM6. Структуры с минимальной энергией использовались в качестве начального приближения для расчетов в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) с набором базисных функций 6-311++G(d,p) с гибридными функционалами B3LYP. Геометрия всех структур была оптимизирована по всем независимым переменным и без ограничений по симметрии для водной среды. Влияние растворителя на спектральные характеристики учитывалось в рамках модели PCM (Polarizable Continuum Model) [6]. Полученные результаты относятся к температуре 298 К, давлению 1 атм. и водной среде.

Анализ результатов. Одним из наиболее удобных и информативных объектов, которые можно использовать для подбора подходов определения коэффициентов экстинкции хинонов является реакция лакказного окисления ГХ в первичный молекулярный продукт – *n*-БХ. Это обусловлено следующими причинами:

- в реактивно чистом виде доступны и субстрат, и продукт;
- скорость расходования ГХ при его ферментативном окислении равна скорости накопления *n*-БХ;
- в ходе этого процесса не обнаружено каких-либо других устойчивых продуктов, кроме *n*-БХ;
- в нейтральных, слабокислых и слабощелочных средах *n*-БХ, а возможно и другие хиноны быстро количественно взаимодействуют с аскорбиновой кислотой [7].

n-БХ имеет две четко различимые полосы поглощения – ультрафиолетовую высокой интенсивности (246 нм) и малоинтенсивную видимую (426 нм) (рис. 1). Они достаточно хорошо наблюдаются в реакционной смеси, содержащей ГХ (полосы поглощения при ~210 нм и 289 нм). Аналогичная спектральная картина характерна для многих производных ГХ и для продуктов их лакказного окисления: по две полосы поглощения разной интенсивности.

Коэффициент экстинкции *n*-БХ определили посредством градуировочного графика по растворам известной концентрации в цитратном буфере и в органических растворителях. В водных средах *n*-БХ достаточно быстро превращается, в связи с чем необходимо проводить измерения со свежеприготовленным раствором. Во всех использованных средах в спектре *n*-БХ имеется две полосы поглощения: при $\lambda_{max} = 240\text{--}252$ нм и $\lambda_{max} = 426\text{--}455$ нм (табл. 1).

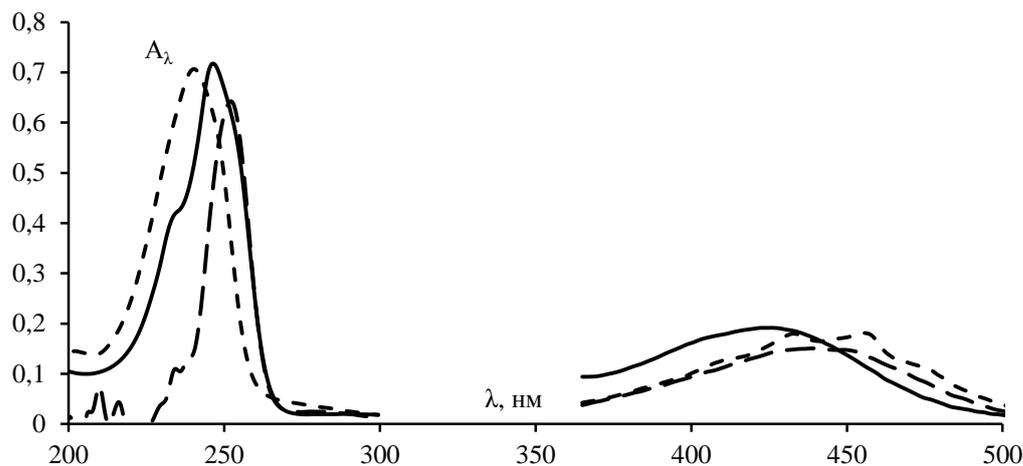


Рис. 1. Спектры поглощения *n*-БХ в различных растворителях.
УФ-область: [*n*-БХ] = 0,035–5 мМ; видимая область: [*n*-БХ] = 8–10 мМ;
Обозначения: — цитратный буфер рН 4,6; - - хлороформ; - - метилтретбутиловый эфир (МТБЭ)

Таблица 1

Спектральные характеристики растворов *n*-БХ

| растворитель | λ_{\max} , нм | ϵ , л/моль·см |
|---------------------------------|-----------------------|------------------------|
| цитратный буфер (рН 4.6, 0.1 М) | 246 | $1,86 \cdot 10^4$ |
| | 426 | 20,1 |
| хлороформ | 252 | $1,26 \cdot 10^4$ |
| | 440 | 18,6 |
| МТБЭ | 240 | $1,98 \cdot 10^4$ |
| | 455 | 18,0 |

Если из общей схемы реакции известна стехиометрия процесса, а кинетические кривые накопления продукта имеют вид кривых с насыщением, рассчитать конечную концентрацию продукта в реакционной смеси (а значит, и коэффициент экстинкции) возможно в предположении, что превращение полное, а количество образовавшихся побочных продуктов невелико или они отсутствуют. Полученные таким способом коэффициенты экстинкции *n*-БХ (рис. 2) отличаются от полученных из градуировочного графика примерно на 15 %.

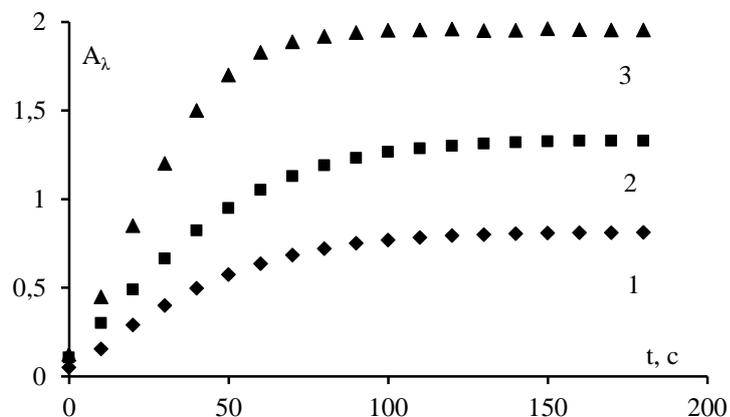


Рис. 2. Изменение оптической плотности реакционной смеси при лакказном окислении ГХ ($\lambda_{\max} = 246$ нм). $[E]_0 = 20$ мг/л; цитратный буфер рН 4.6, 308 К.
[ГХ] $_0$: 1 – 0,043 мМ; 2 – 0,07 мМ; 3 – 0,1 мМ.

Если получить участок насыщения на кинетической кривой в конце реакции по какой-то причине невозможно, коэффициент экстинкции может быть оценен из начальных прямолинейных участков кинетических кривых по соотношению $\Delta A/\Delta t$ субстрата и продукта для нескольких временных диапазонов.

Реакционная смесь при лакказном окислении ГХ на начальном этапе процесса содержит компоненты буферного раствора, лакказы, субстрат лакказы – ГХ и продукт окисления – *n*-БХ. Последний, как наиболее гидрофобный компонент раствора, может быть извлечен из него экстракцией органическим растворителем.

Для экстракции использовали МТБЭ. Процедуру экстракции проводили в цилиндре с притертой пробкой троекратно, после чего соединяли порции органической фазы. Отдельными опытами показано, что экстрагируется таким образом не менее 90 % введенного *n*-БХ. При экстракции *n*-БХ, полученного при лакказном окислении ГХ, выход составил не менее 80 % от теоретического. Длины волн максимумов поглощения полученного таким образом *n*-БХ совпадают с таковыми для чистого вещества, но коэффициенты экстинкции несколько отличаются (табл. 2).

Таблица 2

Спектральные характеристики *n*-БХ, полученного лакказным окислением ГХ, в цитратном буфере (рН 4,6, 0,1 М) и МТБЭ

| растворитель | λ_{\max} , нм | ϵ , л/моль·см | относительная ошибка в % |
|-----------------|-----------------------|------------------------|--------------------------|
| цитратный буфер | 246 | $1,74 \cdot 10^4$ | 8 % |
| | 426 | 18.2 | - 9 % |
| МТБЭ | 240 | $1,6710^4$ | + 16 % |
| | 455 | 27.8 | + 55 % |

При работе с субстратами, продукт лакказного окисления которых неизвестен и является предметом исследования, следует увеличить масштаб загрузки и экстракции, чтобы выход вещества давал возможность его очистки. В целом, даже при оценке значения ϵ после извлечения продукта из РС с помощью МТБЭ, можно получить приемлемые значения с точностью 15–25 %.

Введение порции раствора аскорбиновой кислоты в реакционную смесь, содержащую *n*-БХ, приводит к снижению оптической плотности в области его полос поглощения на величину, соответствующую уменьшению содержания *n*-БХ, а она эквивалентна количеству (известному) введенной аскорбиновой кислоты.

Для торможения ферментативного процесса, обеспечения достаточно высокой скорости взаимодействия аскорбиновой кислоты с хиноном и минимизации процессов автоокисления молекулярным кислородом использовали один из следующих способов:

- добавка раствора NaOH к реакционной смеси (0,1 М цитратный буфер с рН 4,6);
- добавка этанола к реакционной смеси (0,1 М цитратный буфер с рН 4,6);
- отбор пробы концентрированной реакционной смеси и разбавление ее фосфатным буферным раствором (0,1 М, рН 7,4) в 10–20 раз.

Результат экспериментов с торможением непосредственно в кювете – кинетическая кривая (кривая накопления хинона) и падение оптической плотности при введении добавок (рис. 3). При титровании восстановителем отобранных разбавленных проб имеется серия кривых, на каждую из которых приходится одно снижение оптической плотности (рис. 4).

В целом, полученный данным методом коэффициент экстинкции для *n*-БХ (табл. 3) соизмерим с его реальным значением (см. табл. 1 и 2).

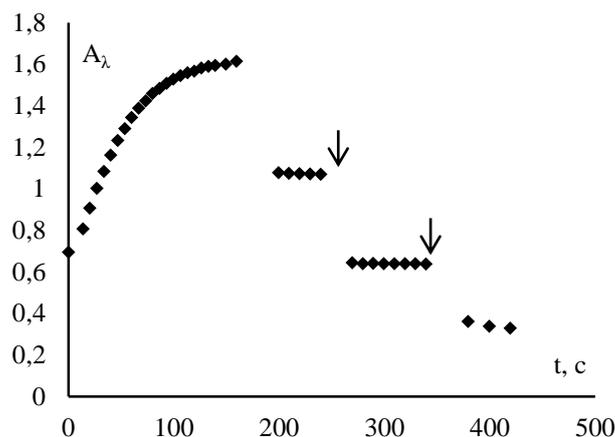


Рис. 3. Определение коэффициента экстинкции *n*-БХ в реакционной смеси при восстановлении его аскорбиновой кислотой.

Лакказное окисление: $V_{PC} = 2.5$ мл; $T = 308$ К; pH 4.6 (0.1 М цитратный буфер), $[E]_0 = 20$ мг/л; $[GX]_0 = 0.075$ мМ; Остановка реакции: 0.2 мл 2М NaOH, pH в результате pH 7–7.5
Введение по 0.1 мл 0.75 мМ аскорбиновой кислоты (стрелками указано время введения).

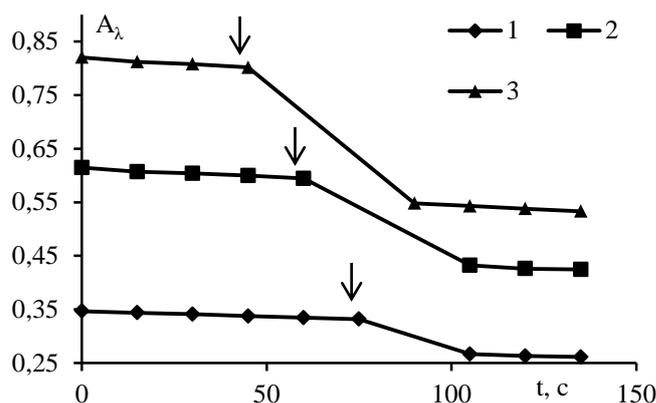


Рис. 4. Определение коэффициента экстинкции *n*-БХ путем восстановления аскорбиновой кислотой в слабощелочной среде методом отбора проб. Добавлено аскорбиновой кислоты, мкМ: 1 – 3,7; 2 – 7,3; 3 – 12,0 (стрелками указано время введения).

Таблица 3

Определение коэффициента экстинкции *n*-БХ при восстановлении аскорбиновой кислотой

| Условия восстановления | Условия ферментативной реакции | Остановка ферментативной реакции | $\varepsilon; \cdot 10^{-4}$, л/моль·см | $\langle \varepsilon \rangle \cdot 10^{-4}$, л/моль·см |
|------------------------|--|--|--|---|
| Непосредственно в РС | $V_{PC} = 2,5$ мл; $T = 308$ К; pH 4,6 (0,1 М цитратный буфер) $[E]_0 = 20$ мг/л; $[GX]_0 = 0,075$ мМ | 2,5 мл РС + 0,2 мл 2М NaOH | 1,9; 1,7 1,2; 1,7 1,6 | $1,6 \pm 0,3$ |
| Отбором проб | $V_{PC} = 2,5$ мл; $T = 308$ К; pH 4,6 (0,1 М цитратный буфер) $[E]_0 = 2$ мг/л; $[GX]_0 = 1$ мМ | 0,2 мл РС + 1,8 мл ФБС (0,1 М, pH 7,4) | 1,8; 2,2 2,1; 2,1 1,9; 1,7 | $2,0 \pm 0,2$ |

λ_{max} при определении ε составляла 246 нм.

Предполагается, что лакказное окисление пирокатехина (ПК) ведет к образованию *орто*-бензохинона (*о*-БХ), вещества красного цвета, менее устойчивого, чем *пара*-изомер.

При проведении лакказного окисления ПК и экстракции продукта МТБЭ с последующим высушиванием был получен осадок в количестве 68 % от теоретического выхода *o*-БХ. УФ-видимый спектр осадка в целом схож со спектром реакционной смеси (рис. 5), однако коэффициент экстинкции, определяемый из него, более чем на порядок меньше (табл. 4).

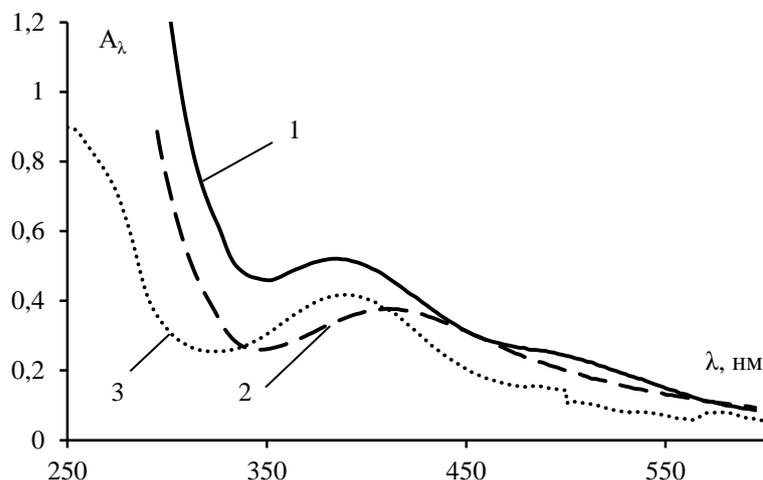


Рис. 5. Спектр продукта лакказного окисления пирокатехина после экстракции из реакционной смеси посредством МТБЭ и сушки. Растворитель: 1 – цитратный буфер; 2 – МТБЭ. 3 – спектр реакционной смеси на начальном этапе лакказного окисления пирокатехина, $[ПК]_0 = 0,36$ мМ, $[E]_0 = 20$ мг/л, цитратный буфер (0,1 М, рН 4,6), Т 308.

Очистка продукта окисления ПК путем возгонки к успеху не привела – на воронке сублимировался чистый ПК (вероятно, непрореагировавший). По-видимому, образующийся *o*-БХ вступает в дальнейшие превращения со скоростью, соизмеримой со скоростью ферментативного окисления ПК.

Продукт лакказного окисления ПК с высокой скоростью реагирует с аскорбиновой кислотой с уменьшением оптической плотности при длине волны 390 нм (рис. 6).

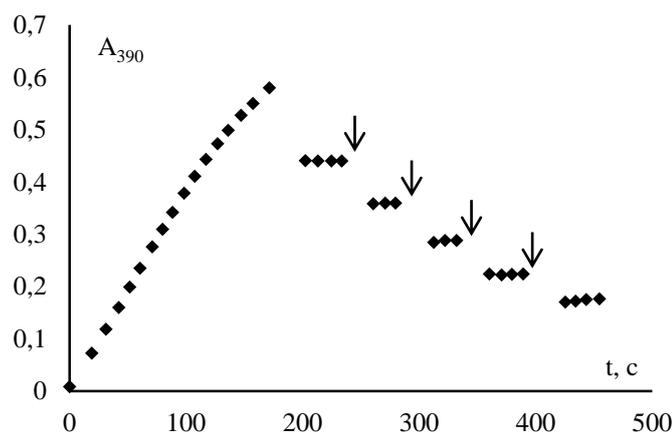


Рис. 6. Определение коэффициента экстинкции продукта окисления ПК в реакционной смеси при восстановлении его аскорбиновой кислотой. Лакказное окисление: $V_{PC} = 2,5$ мл; Т = 308 К; рН 4,6 (0,1 М цитратный буфер), $[E]_0 = 20$ мг/л; $[ПК]_0 = 0,8$ мМ; Остановка реакции: 1 мл этанола. Введение по 5 мкл 0,05 мМ аскорбиновой кислоты (стрелками указано время введения).

Определяемый таким образом коэффициент экстинкции соизмерим с таковым, вычисленным из данных кинетики (табл. 4).

Таблица 4

Значения коэффициентов экстинкции продукта лакказного окисления пирокатехина, полученные разными методами

| Метод | | λ_{\max} , нм | $\epsilon \cdot 10^3$, л/моль·см |
|--|---------------------------------|-----------------------|-----------------------------------|
| лакказное окисление +экстракция МТБЭ + градуировочный график | цитратный буфер | 390 | 0,12 |
| | МТБЭ | 384 | 0,13 |
| из данных кинетики (в цитратном буфере) | A_λ в конце реакции | 390 | 1,89 |
| Титрование аскорбиновой кислотой, остановка 2 М NaOH (2,5 мл РС + 0,2 мл NaOH) | цитратный буфер, рН ~ 6,2 | 390 | 1,29 |
| Титрование аскорбиновой кислотой, остановка этанолом (2,5 мл РС + 1 мл этанола) | цитратный буфер, 28% этанола | 390 | 1,05 |

Моделирование электронных спектров поглощения ГХ, ПК и соответствующих хинонов проводили в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) с набором базисных функций 6-311++G(d,p) с гибридными функционалами B3LYP. Полученные результаты относятся к температуре 298 К, давлению 1 атм, водной среде.

Для рассмотренных субстратов наблюдается достаточно хорошее совпадение, в пределах 10 нм, расчетных спектральных характеристик с экспериментальными, но расчетные коэффициенты экстинкции превышают экспериментальные примерно на треть. Характеристики рассматриваемых хинонов отличаются сильнее (табл. 5).

Таблица 5

Экспериментальные и расчетные спектральные характеристики фенолов и продуктов их лакказного окисления

| Вещество | Экспериментальные спектральные характеристики | | | Расчетные спектральные характеристики | | |
|--------------|---|-----------------------|----------------------|---------------------------------------|-----------------------|----------------------|
| | ϵ | λ_{\max} , нм | $\lambda_{1/2}$, нм | ϵ | λ_{\max} , нм | $\lambda_{1/2}$, нм |
| ГХ | 2268 | 289 | 27 | 3500 | 287 | 40 |
| ПК | 2047 | 275 | 19 | 3200 | 265 | 36 |
| <i>n</i> -БХ | 18361 | 246 | 28 | 16000 | 257 | 30 |
| | 20 | 420 | 95 | | | |
| <i>o</i> -БХ | 7124 | 252 | | 2700 | 231 | 45 |
| | 1884 | 390 | 17 | 2300 | 438 | 100 |

Выводы. Экстракция МТБЭ позволяет извлечь *para*-бензохинон из реакционной смеси после лакказного окисления гидрохинона с хорошим выходом, полученный продукт имеет спектральные характеристики, близкие к экспериментальным. Экстракция продукта окисления пирокатехина в тех же условиях, по-видимому, не позволяет получить чистый *ortho*-бензохинон. Аскорбиновая кислота эффективна в качестве восстановителя хинонов. Коэффициенты экстинкции, полученные титрованием *para*-бензохинона аскорбиновой кислотой, и из данных кинетики, совпадают в пределах 10–15 % с коэффициентами для чистых веществ. Коэффициенты экстинкции продукта окисления пирокатехина, предположительно *ortho*-бензохинона, определенные титриметрически, отличаются от определенных из данных кинетики на 30–40 %. В результате моделирования UV-VIS спектров поглощения гидрохинона, пирокатехина и соответствующих хинонов было получено достаточно хорошее

совпадение значений длин волн, а условия расчета коэффициентов экстинкции следует оптимизировать.

Если препаративно чистый продукт лакказного окисления недоступен, целесообразно определить его коэффициент экстинкции несколькими косвенными методами, например, титрованием аскорбиновой кислоты и по поглощению в конце реакции, и использовать для обработки кинетических данных сопоставимые результаты.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (номер госрегистрации 124012400355-7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kyomuhimbo H. D., Brink H. G. Applications and immobilization strategies of the copper-centred laccase enzyme; a review // *Heliyon*. – 2023. – Vol. 9, Is. 2. – P. e13156. – DOI: 10.1016/j.heliyon.2023.e13156.
2. Arregui L., Ayala M., Gómez-Gil X., Gutiérrez-Soto G., Hernández-Luna C. E., Herrera de Los Santos M., Levin L., Rojo-Domínguez A., Romero-Martínez D., Saparrat M. C. N., Trujillo-Roldán M. A., Valdez-Cruz N. A. Laccases: structure, function, and potential application in water bioremediation // *Microb Cell Fact.* – 2019. – Vol. 18, Is. 200. – DOI: 10.1186/s12934-019-1248-0.
3. Brugnari, T., Braga, D.M., dos Santos, C.S.A. Torres B. H. C., Modkovski T. A., Haminiuk C. W. I., Maciel G. M. Laccases as green and versatile biocatalysts: from lab to enzyme market – an overview // *Bioresour. Bioprocess.* – 2021. – Vol. 8, Is. 131. – P. 1-29. – DOI: 10.1186/s40643-021-00484-1.
4. Chaudhary S., Singh A., Varma A., Porwal S. Recent Advancements in Biotechnological Applications of Laccase as a Multifunctional Enzyme // *J Pure Appl Microbiol.* – 2022. – Vol. 16, Is. 3. – P. 1479-1491. – DOI: 10.22207/JPAM.16.3.72.
5. Досон Р., Эллиот Д., Эллиот У., Джонс К. Справочник биохимика. Пер. с англ. В. Л. Друцы, О. Н. Королевой. – М.: Мир, 1991. – 543 с. – ISBN 5-03-001032-7.
6. Tomasi J. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models / J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi // *Chem. Rev.* – 2005. – Vol. 105. – No. 8. – P. 2999-3093. – DOI: 10.1021/cr9904009.
7. Рогожин, В. В. Механизм совместного окисления аскорбиновой кислоты и гидрохинона в присутствии пероксидазы хрена / В. В. Рогожин, В. В. Верхотуров // *Биоорганическая химия*. – 1999. – Т. 25, № 5. – С. 377-382. – EDN: NVFUAЕ.

Поступила в редакцию 25.11.2024 г.

EXPERIMENTAL AND COMPUTATIONAL METHODS FOR DETERMINING QUINONE EXTINCTION COEFFICIENTS

E. M. Kravchenko, V. S. Doroshkevich

Using the example of the oxidation product of hydroquinone – *para*-benzoquinone – various methods for determining the extinction coefficient based on experimental data and quantum-chemical calculations (computer modeling) are compared. The methods used are applied to determine the extinction coefficient of the product of laccase oxidation of pyrocatechol (probably *ortho*-benzoquinone).

Keywords: ascorbic acid, hydroquinone, laccase, oxidation, *para*-benzoquinone, pyrocatechol, spectrophotometry.

Кравченко Елена Михайловна

младший научный сотрудник кафедры биохимии и органической химии ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: elena_kravchenko1994@mail.ru

Kravchenko Elena Michailovna

Junior researcher the Department of Biochemistry and Organic Chemistry, Donetsk State University, Donetsk, DPR, RF.

Дорошкевич Виктор Сергеевич

старший преподаватель кафедры биохимии и органической химии ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: v.s.doroshkevich@mail.ru

Doroshkevich Viktor Sergeevich

Senior Lecturer, Department of Biochemistry and Organic Chemistry, Donetsk State University, Donetsk, DPR, RF.

ЗАМЕЩЕНИЕ СВИНЦА ГАДОЛИНИЕМ В СТРУКТУРЕ $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

© 2024. А. О. Сидоренко, А. В. Игнатов, Н. В. Яблочкова

Методом рентгенофазового анализа установлен предел замещения свинца на гадолиний по схеме $2\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Gd}^{3+} + \text{Na}^+$ при образовании твердых растворов со структурой апатита на основе двойного фосфата свинца натрия $\text{Pb}_{8-2x}\text{Gd}_x\text{M}_{2+x}(\text{PO}_4)_6$. Изменения параметров элементарных ячеек полученных твердых растворов подтверждают протекания замещения и согласуются с различием ионных радиусов замещающихся ионов. Методом рентгеноструктурного анализа порошка изучены особенности кристаллической структуры образующихся твердых растворов. Определено влияние замещения свинца гадолинием в двойном фосфате свинца натрия со структурой апатита на проводимость полученных образцов.

Ключевые слова: структура апатита, изоморфное замещение, свинец, гадолиний, проводимость.

Введение. С развитием научно-технического прогресса первоочередной задачей исследователей остается поиск новых функциональных материалов с максимально высоким уровнем заданных свойств. Среди веществ, которые широко используют в современной технике, особое место принадлежит соединениям со структурой апатита, области применения которых ежегодно становятся все более разнообразными. Эти материалы могут быть использованы в качестве фиксирующих материалов для токсичных элементов, таких как тяжелые металлы [1–2], синтетические красители и токсичные органические молекулы [3–5], обладают каталитическими свойствами благодаря их поверхностной реакционной способности [6].

Одним из важнейших аспектов соединений семейства апатита является способность к замещению структурных единиц другими ионами, вследствие чего образуются твердые растворы, состав которых в зависимости от кристаллохимических факторов может варьироваться в очень широких пределах. Изменение состава твердого раствора обычно сопровождается и изменением его свойств, поэтому модифицирование соединений путем замещения одних структурных единиц другими является одним из методов создания новых функциональных материалов.

Систематические исследования изоморфных замещений в соединениях со структурой апатита нужны для того, чтобы установить факторы, которые определяют характер протекания изоморфного замещения, то есть как изменяются при этом параметры элементарной ячейки, влияет ли это на физико-химические характеристики твердых растворов. А результаты таких исследований являются важными с точки зрения решения одной из задач современной науки – химии: установление взаимосвязи «состав – структура – свойство».

Благодаря наличию в структуре апатита каналов, вещества данного семейства могут обладать электрическими свойствами. Вследствие подвижности ионов в каналах таких соединений, проводятся исследования, посвященные изучению электрических свойств таких материалов. Некоторые авторы установили корреляцию между структурными свойствами и ионной проводимостью. Вид проводимости соединений со структурой апатита зависит от их химического состава, например, проводимость $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ [7] и $\text{Ca}_{9,5}\text{Na}_{0,5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{1,5}$ [8] – протонная, $\text{Ca}_{10-x}\text{La}_x(\text{VO}_4)_6\text{O}_{1+x/2}\square_{1-x/2}$ –

анионная (O^{2-}) [9], $Pb_8Na_2(PO_4)_6$ – катионная (Na^+) [10], $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ – смешанная (e^- и OH^-) [11].

Изучение изоморфного замещения свинца на редкоземельные элементы по схеме $2Pb^{2+} + \square \rightarrow 2Ln^{3+} + O^{2-}$ (где \square – вакансия, $Ln = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm$ и Yb) описано в работах [12–17]. Полученные по методике твердофазного синтеза при температуре 800 °С образцы в системах $Pb_{(8-x)}Ln_xNa_2(PO_4)_6O_{(x/2)}$ исследовались методами рентгенофазового анализа, рентгеноструктурного анализа порошка, сканирующей электронной микроскопии и ИК – спектроскопии. В результате проведенных исследований было установлено, что в системах $Pb_{8-x}Na_2La_x(PO_4)_6O_{x/2}$, $Pb_{8-x}Na_2Pr_x(PO_4)_6O_{x/2}$, $Pb_{8-x}Na_2Nd_x(PO_4)_6O_{x/2}$, $Pb_{8-x}Na_2Sm_x(PO_4)_6O_{x/2}$, $Pb_{8-x}Na_2Eu_x(PO_4)_6O_{x/2}$ и $Pb_{8-x}Na_2Gd_x(PO_4)_6O_{x/2}$ замещение свинца на редкоземельные элементы протекает в широком интервале составов. По данным уточнения кристаллической структуры установлено, что РЗЭ преимущественно локализуются в позиции M(1) структуры апатита. При замещении согласно схеме $2Pb^{2+} + \square \rightarrow 2Ln^{3+} + O^{2-}$ ($Ln = Nd, Sm, Gd$) каналы структуры апатита заполняются ионами кислорода, которые частично блокируют переход в каналы ионов натрия и их перемещение по каналам, что существенно снижает катионную проводимость уже при $x = 0.05$ и приводит к появлению анионной составляющей, величина которой возрастает с увеличением степени замещения свинца на РЗЭ.

Изоморфное замещение свинца на гадолиний возможно и по другой схеме: $2Pb^{2+} \rightarrow Gd^{3+} + M^+$. При этом количество ионов щелочного металла увеличивается, что должно сказываться на проводимости образующихся твердых растворов. Благодаря сопряженным замещениям с компенсацией заряда в катионной подрешетке можно увеличить катионную проводимость без увеличения кислород-ионной. Поэтому целью нашей работы является изучение замещения свинца гадолинием с образованием твердых растворов состава $Pb_{8-2x}Gd_xNa_{2+x}(PO_4)_6$ и исследование их электрофизических свойств.

Экспериментальная часть. Методика исследования. Синтез проводился по методике, в которой исходные компоненты образцов ($PbO, Na_2CO_3, Gd_2O_3, (NH_4)_2HPO_4$, нитрат аммония, глицерин) гомогенизировались в подкисленном азотной кислотой водном растворе. Степень замещения свинца гадолинием при синтезе твердых растворов определялась величиной x , которая изменялась в области $0 \leq x \leq 0.8$. После каждых 8 часов прокаливания при температуре 800 °С образцы гомогенизировали в агатовой ступке и исследовали методом рентгенофазового анализа. Прокаливание образцов при температуре синтеза проводилось до достижения постоянства фазового состава на рентгенограммах.

Для определения удельной проводимости из синтезированных образцов изготавливали керамические таблетки. Для получения керамики порошки прессовали в стальной пресс-форме диаметром 0.8 см под давлением 120 Мпа и спекали при температуре 800 °С в течение 50 ч. Поверхность керамических таблеток шлифовали, промывали и высушивали и наносили электроды путем вжигания серебряносодержащей пасты.

Измерения электрической проводимости проводили при нагревании образцов в диапазоне температур 300–700 °С с шагом 10° со скоростью 2 °/мин на измерителе параметров LCR DE-5000 при переменном токе на частотах 100 Гц, 1 кГц, 10 кГц и 100 кГц.

Анализ результатов. Исследование полученных образцов методом рентгенофазового анализа показало, что постоянство фазового состава достигается

после 34 часов прокаливания. На рисунке 1 приведены дифрактограммы полученных образцов после 45 часов прокаливания при температуре 800 °С. Фаза двойного фосфата свинца натрия $Pb_8Na_2(PO_4)_6$ со структурой апатита образуется во всей области составов, при этом на дифрактограммах отсутствуют рефлексы, относящиеся к другим фазам, за исключением образца состава $x = 0.8$. В последнем случае на дифрактограмме, кроме рефлексов фазы структуры апатита, наблюдается пик незначительной интенсивности в области $33^\circ (2\theta)$, идентифицировать фазовую принадлежность которого невозможно. Таким образом, согласно данным рентгенофазового анализа образование однофазных образцов в системе $Pb_{8-2x}Gd_xNa_{2+x}(PO_4)_6$ происходит в области составов $x < 0.8$.

Зависимости параметров элементарной гексагональной ячейки фазы структуры апатита от состава твердого раствора для образцов системы $Pb_{8-2x}Gd_xNa_{2+x}(PO_4)_6$ приведены на рисунке 2, из которого видно, что в области $0 \leq x \leq 0.5$ происходит уменьшение параметров a и c ячейки. При большем содержании гадолиния в образце изменение значений параметров элементарной ячейки лежит в пределах точности их расчета, что позволяет считать их неизменными в области $x > 0.5$.

Изменение параметров ячейки в области составов $x \leq 0.5$ свидетельствует о протекании замещения по предполагаемой схеме и образовании твердых растворов состава $Pb_{8-2x}Gd_xNa_{2+x}(PO_4)_6$.

Уменьшение параметров элементарной ячейки связано с различием в размерах замещающихся структурных единиц. Так, ионные радиусы Gd^{3+} и Na^+ меньше данной величины для Pb^{2+} (таблица 1), поэтому с увеличением степени замещения наблюдается уменьшение параметров элементарной гексагональной ячейки фазы структуры апатита.

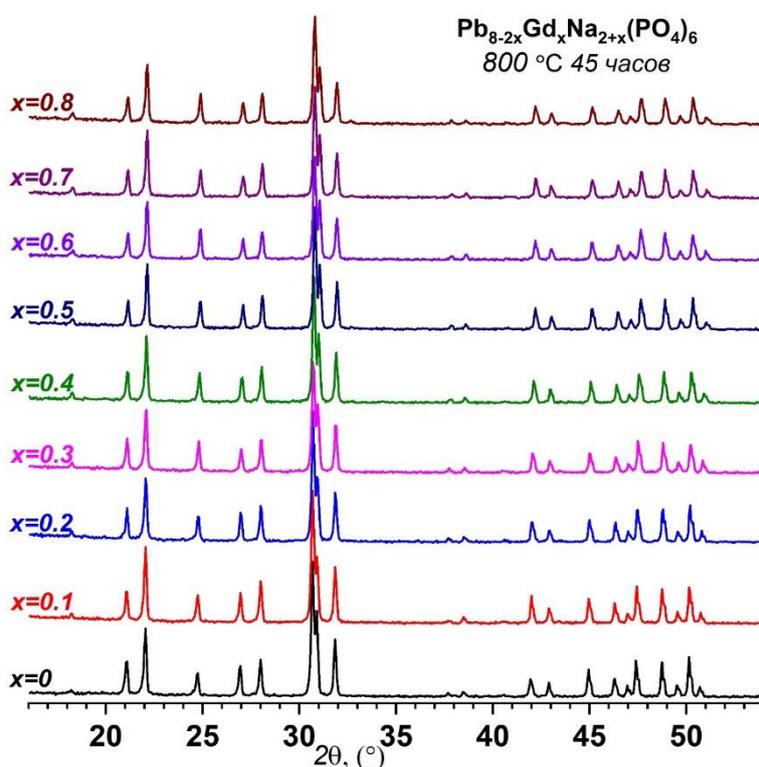


Рис. 1. Дифрактограммы образцов системы $Pb_{8-2x}Gd_xNa_{2+x}(PO_4)_6$, прокаленных при температуре 800 °С в течение 45 часов.

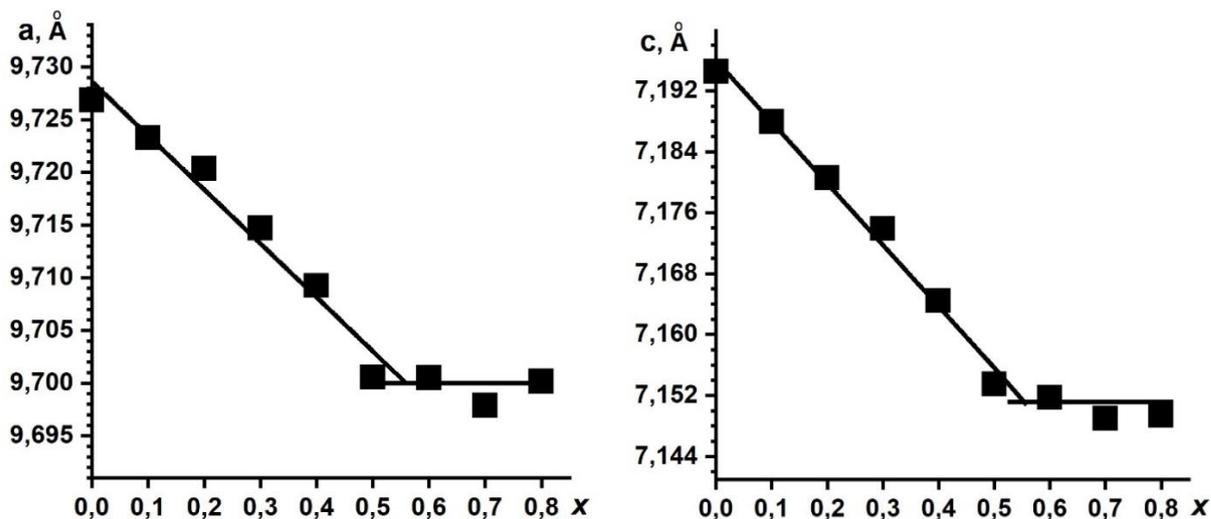


Рис. 2. Зависимость параметров a и c элементарной ячейки фазы структуры апатита от состава x после 45 часов прокаливания при 800 °С.

Соотношение размеров замещающихся структурных единиц в системе $Pb_{8-2x}Gd_xNa_{2+x}(PO_4)_6$ [18]

| к.ч. | $r(Pb^{2+}), \text{Å}$ | $r(Na^+), \text{Å}$ | $r(Gd^{3+}), \text{Å}$ | $r_{\text{средн}}^*$ | Δr^{**} |
|------|------------------------|---------------------|------------------------|----------------------|-----------------|
| 6 | 1.19 | 1.02 | 0.938 | 0.979 | 0.211 |
| 9 | 1.35 | 1.24 | 1.107 | 1.174 | 0.176 |

$$* r_{\text{средн}} = \frac{r(Na^+) + r(Gd^{3+})}{2}; \quad ** \Delta r = r(Pb^{2+}) - r_{\text{средн}}$$

Таким образом, на основании изменения параметров элементарной ячейки можно сделать вывод, что замещение свинца на гадолиний и натрий в системе $Pb_{8-2x}Gd_xNa_{2+x}(PO_4)_6$ протекает в области составов $x \leq 0.5$. При этом обращает на себя внимание отсутствие рефлексов, не относящихся к фазе структуры апатита на дифрактограммах образцов состава $x = 0.6$ и 0.7 , в которых замещение по предполагаемой схеме не протекает. По-видимому, это связано с низкой кристалличностью примесных фаз или их наложением на пики фазы структуры апатита.

Для образца состава $x = 0.3$ было проведено уточнение кристаллической структуры с использованием алгоритма Ритвельда. В таблице 2 представлены основные экспериментальные и кристаллографические данные.

Таблица 2
Экспериментальные и кристаллографические данные исследования образца состава $x = 0.3$ системы $Pb_{8-2x}Gd_xNa_{2+x}(PO_4)_6$

| | | |
|--|-----------------------------------|------------|
| Структурный тип | Апатит | |
| Пространственная группа | $R\bar{6}_3/m$ | |
| Параметры ячейки Å | a | 9.71499(8) |
| | c | 7.17348(6) |
| Объем ячейки Å^3 | 588.94 (1) | |
| Излучение, длины волн λ_1 и $\lambda_2, \text{Å}$ | CuK_{α} , 1.54060, 1.54439 | |
| Интервал съемки $2\theta_{\text{мин}} - 2\theta_{\text{макс}}$ | 5.000 – 115.000 | |
| Количество измеренных рефлексов | 566 | |
| Количество уточненных параметров | 34 | |
| Факторы достоверности | R_B | 5.91 |
| | R_F | 6.36 |
| | R_p | 1.61 |
| | R_{wp} | 2.23 |
| | χ^2 | 4.92 |

В результате уточнения структуры методом Ритвельда были определены координаты атомов, изотропные тепловые параметры и заселенности кристаллографических позиций в структуре твердого раствора (таблица 3). В кристаллической структуре ионы Gd^{3+} заселяют кристаллографическое положение М(1), а ионы Na^+ , которые необходимы для компенсации разницы зарядов между ионами свинца и гадолиния заселяют кристаллографическое положение М(2).

На основании уточненных координат атомов были рассчитаны величины межатомных расстояний, значения которых приведены в таблице 4.

Замещение свинца на гадолиний и натрий приводит к уменьшению межатомных расстояний Me(1) – O(1) и Me(1) – O(2), а также увеличению расстояния Me(1) – O(3), в целом средние расстояния $\langle Me(1) – O(1-3) \rangle$ в координационном полиэдре Me(1) уменьшаются. При этом также наблюдается увеличение межатомных расстояний в координационном полиэдре Me(2). Также обращает на себя внимание некоторое увеличение средних межатомных расстояний $\langle P-O \rangle$ в тетраэдрах PO_4 .

Таблица 3

Координаты атомов и заселенность кристаллографических позиций (G) в структуре твердого раствора состава $x = 0.3$ системы $Pb_{8-2x}Gd_xNa_{2+x}(PO_4)_6$

| Атом | Позиция | x | y | z | $B_{iso}, \text{Å}^2$ | G |
|-------|---------|-----------|-----------|-----------|-----------------------|----------|
| Pb(1) | 4f | 2/3 | 1/3 | -0.014(1) | 0.8(1) | 1.67(1) |
| Na(1) | 4f | 2/3 | 1/3 | -0.014(1) | 0.8(1) | 1.97(1) |
| Gd(1) | 4f | 2/3 | 1/3 | -0.014(1) | 0.8(1) | 0.300(0) |
| Pb(2) | 6h | 0.2565(3) | 0.9987(4) | 1/4 | 0.81(4) | 5.67(1) |
| Na(2) | 6h | 0.2565(3) | 0.9987(4) | 1/4 | 0.81(4) | 0.33(1) |
| Gd(2) | 6h | 0.2565(3) | 0.9987(4) | 1/4 | 0.81(4) | 0.000(0) |
| P | 6h | 0.394(1) | 0.375(1) | 1/4 | 1.4(3) | 6 |
| O(1) | 6h | 0.326(2) | 0.485(2) | 1/4 | 1.6(3) | 6 |
| O(2) | 6h | 0.586(2) | 0.468(2) | 1/4 | 1.6(3) | 6 |
| O(3) | 12i | 0.347(1) | 0.280(1) | 0.066(1) | 1.6(3) | 12 |

Таблица 4

Некоторые межатомные расстояния (Å) в структуре $Pb_{8-2x}Gd_xNa_{2+x}(PO_4)_6$

| Состав | $x = 0^*$ | $x = 0.3$ |
|--------------------------------|-----------|-----------|
| Me(1)–O(1) × 3 | 2.447(14) | 2.421(11) |
| Me(1)–O(2) × 3 | 2.720(13) | 2.638(12) |
| Me(1)–O(3) × 3 | 2.912(12) | 2.944(9) |
| $\langle Me(1)–O(1-3) \rangle$ | 2.693 | 2.668 |
| Me(2)–O(1) | 2.765(15) | 2.803(19) |
| Me(2)–O(2) | 2.241(16) | 2.327(18) |
| Me(2)–O(3) × 2 | 2.631(11) | 2.760(12) |
| Me(2)–O(3) × 2 | 2.505(13) | 2.400(9) |
| $\langle Me(2)–O(1-3) \rangle$ | 2.546 | 2.575 |
| P–O(1) | 1.525(16) | 1.51(3) |
| P–O(2) | 1.535(17) | 1.62(2) |
| P–O(3) × 2 | 1.531(13) | 1.543(11) |
| $\langle P-O \rangle$ | 1.531 | 1.55 |

* – по данным работы [19].

Для определения влияния степени замещения на электрофизические свойства твердых растворов в системе $\text{Pb}_{8-2x}\text{Gd}_x\text{Na}_{2+x}(\text{PO}_4)_6$ были получены керамические таблетки, относительная плотность которых составила 93.03 % ($x = 0$), 90.68 % ($x = 0.1$), 92.30 % ($x = 0.2$). Керамика образцов данной системы с большей степенью замещения обладает меньшей спекаемостью и характеризуется относительной плотностью менее 90 %.

Зависимость логарифма проводимости от обратной температуры для образцов состава $x = 0, 0.1$ и 0.2 приведены на рисунке 3.

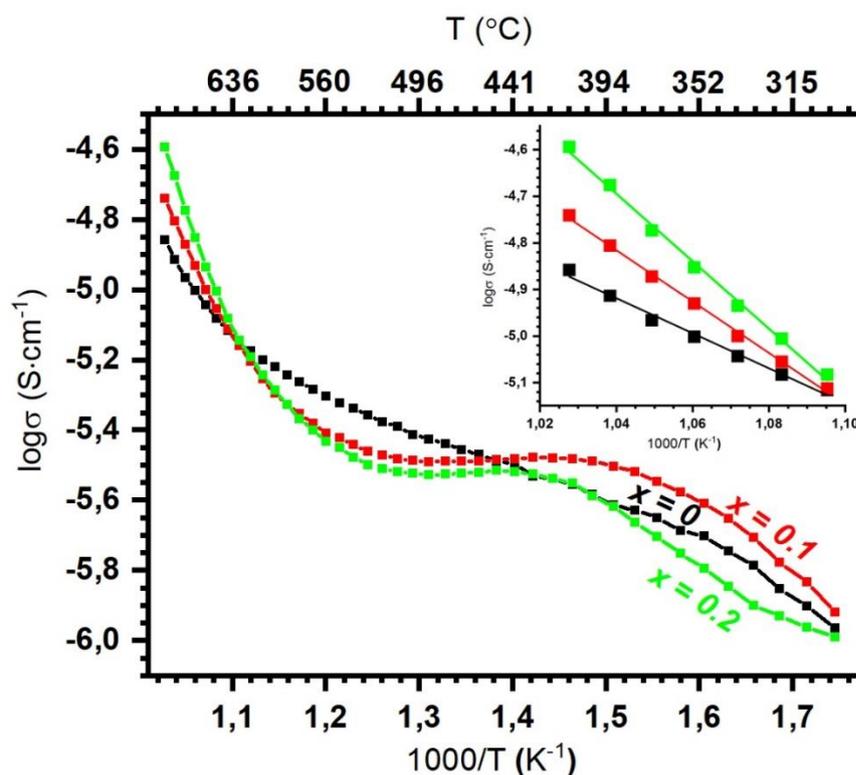


Рис. 3. Логарифмические зависимости проводимости образцов системы $\text{Pb}_{8-2x}\text{Gd}_x\text{Na}_{2+x}(\text{PO}_4)_6$ от обратной температуры.

Как видно из рисунка, с увеличением степени замещения наблюдается возрастание проводимости образца на высокотемпературном участке (температура выше 600°C). При температуре 640°C (низкотемпературный участок) все образцы обладают практически одинаковой собственной проводимостью, однако с повышением температуры проводимость замещенных образцов возрастает в большей степени, чем для незамещенного образца (рисунок 4). При этом, проводимость гадолиний содержащего твердого раствора с повышением температуры возрастает с увеличением степени замещения.

Подобное изменение электрофизических характеристик образцов в системе $\text{Pb}_{8-2x}\text{Gd}_x\text{Na}_{2+x}(\text{PO}_4)_6$ можно объяснить следующим образом. Незамещенный фосфат натрия свинца $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$ обладает смешанной электронно-ионной проводимостью. Электронная проводимость обусловлена испарением оксида свинца и возникновением электронных дефектов. Катионная же проводимость обусловлена перемещением ионов Na^+ по каналам структуры апатита. Замещение свинца на гадолиний и натрий, с одной стороны, приводит к увеличению числа носителей заряда (ионов Na^+), вследствие чего проводимость возрастает с ростом степени замещения. Однако, с другой стороны, с

увеличением степени замещения происходит сжатие элементарной ячейки структуры апатита (а, соответственно, и каналов его структуры), что приводит к затруднению перемещения носителей заряда, поэтому энергия активации проводимости возрастает. Прежде всего возрастает предэкспоненциальный фактор, что говорит о увеличении количества носителей заряда.

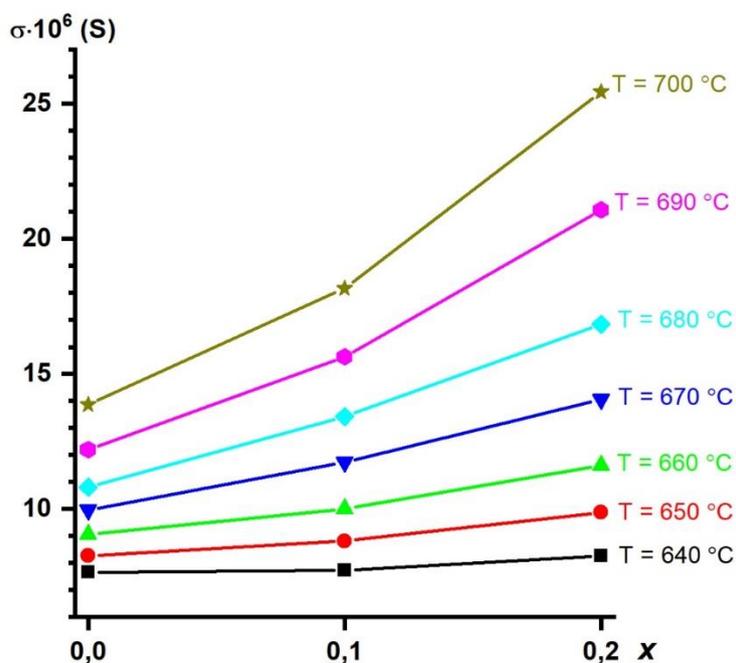


Рис. 4. Зависимость проводимости образцов системы $\text{Pb}_{8-2x}\text{Gd}_x\text{Na}_{2+x}(\text{PO}_4)_6$ от состава при различных температурах.

При низкой температуре наблюдается плавное увеличение проводимости. Этот участок характеризуется примесной электронной проводимостью. Затем при дальнейшем повышении температуры происходит истощение примесных носителей зарядов, то есть все носители заряда становятся активными при этой температуре, и дальнейшее увеличение температуры не приводит к увеличению проводимости, наблюдается плато. При дальнейшем же нагревании энергии хватает, чтобы ионы натрия перемещались в каналах структуры, при этом проводимость начинает возрастать снова. Для незамещенного образца эта зависимость имеет более плавный характер. Это можно объяснить тем, что давление паров свинца над образцом для незамещенного образца больше и, соответственно, электронных носителей заряда больше. В области высоких температур для всех образцов мы наблюдаем смешанную электронно-ионную проводимость. Это видно потому, что графики не описываются ни на каком участке прямыми (плавный переход).

Выводы. Методом рентгенофазового анализа установлено предел замещения свинца на гадолиний по схеме $2\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Gd}^{3+} + \text{Na}^+$ при образовании твердых растворов со структурой апатита на основе двойного фосфата свинца натрия $\text{Pb}_{8-2x}\text{Gd}_x\text{Na}_{2+x}(\text{PO}_4)_6$ составляет $x = 0.5$. С увеличением степени замещения x происходит уменьшение параметров элементарной ячейки твердых растворов со структурой апатита, что связано с соотношением размеров замещающихся структурных единиц. Методом рентгеноструктурного анализа порошка установлено, что ионы Gd^{3+} заселяют кристаллографическое положение M(1), а входящие дополнительно ионы Na^+ –

положение M(2), замещение свинца на гадолиний и натрий приводит к изменениям межатомных расстояний в координационных полиэдрах структуры. С увеличением степени замещения в твердых растворах $Pb_{8-2x}Gd_xNa_{2+x}(PO_4)_6$ происходит возрастание удельной проводимости образцов, которое обусловлено возрастанием числа носителей заряда.

Работа выполнена по теме государственного задания (№ госрегистрации 124012400342-7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lahrich, S. Electrochemical determination of mercury (II) using $NaPb_{4-x}Cd_x(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 2$) modified graphite electrode: application in fish and seawater samples / S. Lahrich, B. Maanoun, M. A. El Mhammedi // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. – 2019. – P. 1–8.
- Han, Y. Rare Earth Doped Apatite Nanomaterials for Biological Application / Y. Han, X. Lu, X. Wang // Journal of Nanomaterials. – 2014. – P. 1–6.
- Voltammetric determination of trace level of cadmium in mussels and seawaters by a lacunar apatite – modified carbon electrode / S. Lahrich, S. Saqrane, B. Manoun, M. A. El Mhammedi // Journal of Food Measurement and Characterization. – 2019. – P. 1567–1576.
- Synthesis, structural and vibrational studies of lacunar apatite type $NaPbCaSr(PO_4)_3$ and application to phosphoric acid demetallization / Z. Chchiyai, B. Manoun, Y. Tamraoui, P. Lazor // Journal of applied surfaces and interfaces. – 2018. – Vol. 3. – P. 28–35.
- New insights into phosphate based materials for the immobilization of actinides / S. Neumeier, Y. Arinicheva, P. Kegler, H. Schlenz // Radiochim. – 2017. – P. 961–984.
- Chil, J. Synthesis and characteriza of gadolinium- based nanocrystals for their potential application as trimodal imaging contrast agents / J. Chil // Chemistry. – 2020. – P. 4717–4721.
- Benmoussa H. Electrical properties of lanthanum containing vanadocalcic oxyapatite / H. Benmoussa et al // Mat. Res. Bull. – 2000. – Vol. 35. – P. 369–375.
- Yamashita K. Ionic conduction in apatite solid solutions / K. Yamashita et al // Solid State Ionics. – 1988. – Vol. 28. – P. 660–663.
- Takahashi T. Electrical conductivity of some hydroxyapatites / T. Takahashi, S. Tanase, O. Yamamoto // Electrochimica Acta. – 1978. – Vol. 23. – P. 369–373.
- Electrical behavior of hydroxyapatites $M_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ($M = Ca, Pb, Ba$) / A. Laghzizil et al. // Mat. Res. Bull. – 2001. – Vol. 36. – P. 953–962.
- Chakroun-Ouadhour E. Synthesis, characterization and electrical properties of a lead sodium vanadate apatite / E. Chakroun-Ouadhour // Mat. Res. Bull. – 2008. – Vol. 43. – P. 2451–2456.
- Изучение кристаллической структуры соединения состава $Pb_{(8-x)}Na_2La_x(PO_4)_6O_{(x/2)}$ / Е.И. Гетьман, А.В. Игнатов, С.Н. Лобода и др. // Вестник Донецкого национального университета. Сер. А: Естественные науки. – 2009. – Вып. 2. – С. 217–219.
- Твердые растворы в системе $Pb_{8-x}Pr_xNa_2(PO_4)_6 \square_{2-x/2}O_{x/2}$ / А. В. Игнатов, Е. И. Гетьман, С. Н. Лобода и др. // Научные труды Донецкого национального технического университета. Серия: Химия и химическая технология. – 2011. – Вып. 17. – С. 71–76.
- Study the crystal structure of the composition $Pb_{8-x}Eu_xNa_2(PO_4)_6 \square_{2-x/2}O_{x/2}$ / E.I. Getman, A.V. Ignatov, M.A.B. Abdul Jabar, S.N. Loboda // Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2011. – Т. 24(63), № 3. – С. 48–56.
- Твердые растворы в системе $Pb_{(8-x)}Nd_xNa_2(PO_4)_6 \square_{(2-x/2)}O_{(x/2)}$ / Е.И. Гетьман, А.В. Игнатов, С.Н. Лобода и др. // Укр. хим. журн. – 2011. – Т. 77, № 9–10. – С. 30–34.
- Abdul Jabar M.A.B New gadolinium-substituted lead sodium apatite structure / M.A.B. Abdul Jabar, E.I. Getman, A.V. Ignatov // Functional Materials. – 2018. – Vol. 25, No 4. – P. 713–719.
- Isomorphous Substitution of Rare-Earth Elements in Lacunary Apatite $Pb_8Na_2(PO_4)_6$ / E.I. Getman [and others] // Inorg. Chem. – 2016. – Vol. 55. – P. 2165–2173.
- Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // Acta Cryst. – 1976. – V. 32. – P. 751–767.
- Toumi M. Crystal structure and spectroscopic studies of $Na_2Pb_8(PO_4)_6$ / M. Toumi, T Mhiri // J. Ceramic Soc. Japan. – 2008. – Vol. 116. – P. 904–908.

Поступила в редакцию 18.09.2024 г.

SUBSTITUTION OF LEAD FOR GADOLINIUM IN THE $Pb_8Na_2(PO_4)_6$ STRUCTURE AND ITS EFFECT ON THE ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS

A. O. Sidorenko, A. V. Ignatov, N. V. Yablochkova

The X-ray phase analysis method established the limit of substitution of lead for gadolinium according to the scheme $2Pb^{2+} \rightarrow Gd^{3+} + Na^+$ in the formation of solid solutions with the structure of apatite based on double sodium lead phosphate $Pb_{8-2x}Gd_xM_{2+x}(PO_4)_6$. Changes in the parameters of the elementary cells of the obtained solid solutions confirm the course of substitution and are consistent with the difference in the ionic radii of the substituted ions. The features of the crystal structure of the resulting solid solutions have been studied by the method of X-ray diffraction analysis of the powder. The effect of lead substitution with gadolinium in sodium lead double phosphate with apatite structure on the conductivity of the obtained samples was determined.

Keywords: apatite structure, isomorphic substitution, lead, gadolinium, conductivity.

Сидоренко Алиса Олеговна

Старший преподаватель кафедры неорганической химии ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, ДНР, РФ.

E-mail: zhegailoalisa@mail.ru

ORCID: 0009-0009-4405-7627

AuthorID: 840467

Sidorenko Alisa Olegovna

Senior Lecturer of the Department of Inorganic Chemistry,

Donetsk State University, Donetsk, DPR, RF

Игнатов Алексей Владимирович

кандидат химических наук, доцент, проректор ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, ДНР, РФ.

E-mail: a.ignatov@donnu.ru

ORCID: 0000-0001-6806-5693

AuthorID: 1091051

Ignatov Alexey Vladimirovich

Candidate of Chemical Sciences, Docent, Vice-Rector,

Donetsk State University, Donetsk, DPR, RF

Яблочкова Наталья Васильевна

кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой неорганической химии ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, ДНР, РФ.

E-mail: n.iablochkova@donnu.ru

ORCID: 0009-0007-9813-3782

AuthorID: 7776-0620

Yablochkova Natalia Vasilyevna

Candidate of Chemical Sciences, Docent, Head of the Department of Inorganic Chemistry
Donetsk State University, Donetsk, DPR, RF

ЭПОКСИДНО-КРЕМНЕЗЕМНЫЕ КОМПОЗИТЫ И ПОКРЫТИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ИНГИБИТОР КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ – БЕНЗОТРИАЗОЛ

© 2024. *И. Е. Чабак, В.М. Михальчук, Р. И. Лыга, Л. В. Петренко,
Н. А. Мальцева, Д. Э. Радченко*

Синтезированы композиты и тонкие пленочные покрытия на основе эпоксидно-аминной полимерной матрицы УП-650Т/Ancamine 2579, наполненные одновременно диоксидом кремния (0,5–10 масс.%) и ингибитором коррозии металлов – 1,2,3-бензотриазолом (БТА, 1 масс.%), и исследованы их защитные свойства. Алюминиевый сплав Д16 с нанесенными на его поверхность композитными покрытиями подвергали электрохимической коррозии. Изучено влияние БТА на термомеханические свойства композитов, их структуру, устойчивость к термоокислительной деструкции и антикоррозионные свойства на поверхности алюминиевого сплава Д16. Установлено, что введение ингибитора коррозии в эпоксидно-кремнеземные композиты способствует формированию дефектной полимерной структуры, что проявляется в снижении температуры начала перехода образцов в высокоэластическое состояние и увеличении выхода золь-фракции композитов. При этом композиты, содержащие в своем составе одновременно SiO₂-наполнитель и бензотриазол, являются более устойчивыми к термоокислительной деструкции. Получены эпоксидно-кремнеземные покрытия, обладающие эффективностью антикоррозионной защиты, равной 95 %, при толщине покрытия 10 мкм.

Ключевые слова: кремнезем; золь-гель метод; композиты; термоокислительная деструкция; антикоррозионные покрытия; ингибитор коррозии.

Введение. Потери произведенного металла в мире приносят огромный ущерб экономике государств вследствие разрушающих коррозионных процессов, которым подвержены металлоконструкции и изделия. И зачастую затраты на ремонт или замену значительно превышают стоимость самого конструкционного материала. Изучение методов защиты, которые позволили бы продлить работоспособность оборудования при агрессивном воздействии окружающей среды, остается актуальной задачей.

Применение низкомолекулярных ингибиторов является одним из эффективных способов борьбы с коррозией металлов, применяемых в настоящее время. Отличительной чертой этого метода является возможность при небольших материальных затратах значительно затормозить процессы коррозионного разрушения и деградации эксплуатационных свойств металлов и сплавов. Использование ингибиторов не требует принципиального изменения существующих технологических схем и выгодно с экономической точки зрения [1]. Такие вещества способны в малых количествах замедлять процессы коррозии или останавливать их посредством взаимодействия с промежуточными продуктами превращений или с активными центрами, на которых протекают превращения.

Пожалуй, самым известным низкомолекулярным органическим ингибитором коррозии является – 1,2,3-бензотриазол (БТА), благодаря комплексу его свойств (термической стабильности, экологической безопасности, экономичности и др.). Исследование ингибирующего действия БТА представлено в научной литературе достаточно широко. Однако такой ингибитор способен к улетучиванию и вымыванию из покрытий вследствие высокой растворимости в воде [2].

Продлить присутствие бензотриазола в защитном покрытии возможно путем «инкапсулирования» или удерживания его специальными функциональными добавками, вводимыми в состав покрытия [3]. Следовательно, адгезия полимерных

пленок к металлу может быть улучшена, если в качестве добавки к покрытию использовать бифункциональное соединение, при котором одна функциональная часть молекулы взаимодействует с компонентами полимера или краски (т. е. подвергается полимеризации), а другая участвует в образовании химической связи с металлом. Коррозионные испытания показали, что в отсутствие добавок на поверхности металла под лакокрасочным покрытием происходят коррозионные процессы. Добавление БТА с органосиланами демонстрирует лучшие антикоррозионные результаты [4]. Взаимодействие силанольных групп с молекулами бензотриазола и присутствие органосиланов могут повысить адгезию антикоррозионного лакокрасочного покрытия [5].

Защитные покрытия можно получать на основе наноразмерных оксидов кремния, титана, алюминия и др. Высокорастворимая поверхность частиц нанокремнезема, синтезированного золь-гель методом, ввиду их малого размера способна адсорбировать на себе компоненты покрытия, в частности, низкомолекулярный органический ингибитор. И это можно использовать при разработке антикоррозионных композитных покрытий на полимерной матрице. Применение экологически чистых гибридных органо-неорганических золь-гель покрытий в настоящее время рассматривают как перспективный метод защиты металлов и сплавов от коррозии [6, 7]. Кремнеземные композиты, образующие ковалентные химические связи с подложкой, могут обеспечить качественную барьерную защиту [8]. Такие покрытия образуются путем реакций гидролиза и поликонденсации алкоксисилана и обладают преимуществами неорганических наполнителей в сочетании с органическими покрытиями [9].

Как показали ранее проведенные исследования авторов [10, 11], антикоррозионные свойства способны проявлять композитные пленочные покрытия на основе эпоксидных полимерных матриц и неорганических нанонаполнителей (TiO_2 , SiO_2). Эпоксидно-неорганические композиты, полученные золь-гель методом, снижают плотность тока коррозии и, соответственно, повышают антикоррозионное сопротивление субстрата, что было показано также в работе [12]. Положительный результат при разработке защитных покрытий для алюминиевых сплавов был получен при введении 1,2,3-бензотриазола в состав эпоксидной полимерной матрицы [10]. В развитие данного направления исследований возникла необходимость выяснения, каковым будет эффект от одновременного присутствия неорганических нанонаполнителей и ингибитора коррозии в составе композитов и покрытий на их основе.

Целью данного исследования является разработка полимерных композитов с повышенной антикоррозионной стойкостью посредством сочетания в полимерной матрице кремнеземного наполнителя и бензотриазола.

Экспериментальная часть. Для формирования полимерной матрицы использовали триэпоксид 1,1-диметиол-3-циклогексана (смола УП-650Т; $M = 360 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$, ЭЧ = 37,4 %; $\eta = 0,4 \text{ Па}\cdot\text{с}$ (25°C)) и циклоалифатический полиамин Ancamine 2579 ($\rho = 200 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ (25°C); АЧ, мг КОН/г = 315 мг) в количествах, обеспечивающих стехиометрическое соотношение атомов водорода аминогрупп и эпоксидных групп смолы. Непосредственно в эпоксидно-аминной реакционной системе формировали золь частиц кремнеземного наполнителя из тетраэтоксисилана (ТЭОС; $M = 208,33 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$; $\rho = 0,933 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ (20°C)). Количество алкоксида кремния отвечало задаваемой концентрации чистого SiO_2 в композитах (от 0,5 до 10 % по массе). Методика синтеза композитов подробно описана в работе [13].

Вторая полученная серия образцов композитов дополнительно содержала органический ингибитор коррозии металлов 1,2,3-бензотриазол ($M = 119,13 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$; $\rho = 1,36 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$) в количестве 1 масс.%. Выбранная концентрация БТА обусловлена

результатами проведенных ранее исследований, которые показали, что именно при таком количестве ингибитора достигаются высокие антикоррозионные параметры на поверхности алюминиевого сплава Д16.

Для получения покрытий еще жидкую композицию наносили на пластинки алюминиевого сплава Д16 состава: Al – от 90,8 до 94,7; Cu – от 3,8 до 4,9; Mg – от 1,2 до 1,8; Mn – от 0,3 до 0,9; Fe < 0,5; Si < 0,5; Zn < 0,3; Ti < 0,1; Ni < 0,1 %. Перед нанесением покрытия поверхность сплава либо только обезжиривали ацетоном и промывали, либо дополнительно подвергали химическому активированию в горячем щелочно-солевом растворе.

Термомеханические параметры композитов получены с использованием установки: термокриокамера ТК-500, измеритель-регулятор программный ТРМ251 фирмы ОВЕН и модуль введения МВА8. На плёночные образцы воздействовали постоянной растягивающей нагрузкой при скорости нагревания $4\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$.

Содержание (выход) золь-фракции в полученном немодифицированном полимере и кремнеземных композитах определяли посредством экстрагирования компонентов, не подшитых к сетчатой структуре, органическим растворителем из пленочных образцов.

Скорость поглощения кислорода плёночными образцами эпоксидного полимера и композитов толщиной 0,2 мм и массой 250–350 мг рассчитывали по данным газовольнометрических исследований при $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении кислорода 0,1 МПа.

Термогравиметрические исследования проводили на дериватографе Q 1500 D системы Paulik – Paulik – Erdey (Венгрия) в среде кислорода воздуха при 25–820 $^{\circ}\text{C}$ и скорости нагревания $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$.

Электрохимические измерения проводили в водном 3 масс.% растворе хлорида натрия при комнатной температуре с использованием потенциостата ПИ-50-1, программатора ПР-8 и трехэлектродной ячейки, содержащей хлорсеребряный электрод сравнения, вспомогательный платиновый электрод и алюминиевую пластинку в качестве рабочего электрода. Поляризационные кривые получали с постоянной скоростью развертки $2\text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$. Значения потенциалов питтинговой коррозии E_{pitt} , плотности тока коррозии I_{corr} и эффективности антикоррозионной защиты η определяли, используя критерии, описанные в работе [10].

Анализ результатов. С использованием упрощенного золь-гель метода получены эпоксидные кремнийоксидные композиты. Частицы кремнеземного нанонаполнителя формировали непосредственно в полимерном связующем: гидrolитическая поликонденсация алкоксида кремния и аминное отверждение эпоксидного олигомера протекали одновременно. Амин, вводимый в реакционную систему, взаимодействовал со смолой и катализировал гидролиз и поликонденсацию тетраэтоксисилана.

Полученные образцы эпоксидно-кремнеземных композитов представляли собой пленки (толщина 200 мкм) в стеклообразном состоянии (табл. 1), содержащие 0,5–10 масс.% SiO_2 -наполнителя, а также покрытия (толщина 10 мкм) на поверхности алюминиевого сплава Д16. Снижение температуры стеклования композитов T_g наблюдалось только при самых больших концентрациях кремнезема в них. При этом образцы имели более высокие значения выхода золь-фракции W_{sol} по сравнению с немодифицированным полимером. Все это дало основания считать, что формируемый золь-гель методом нанонаполнитель уменьшает густоту сшивки получаемых композитов.

Таблица 1

Температура стеклования T_g , температура завершения перехода композитов в высокоэластическое состояние T_e , температурный интервал α -релаксационного перехода ΔT и выход золь-фракции W_{sol} композитов

| $w(\text{SiO}_2)$, масс. % | T_g , °C | | T_e , °C | | ΔT , °C | | W_{sol} , % | |
|--------------------------------|------------|-------|------------|-------|-----------------|-------|---------------|-------|
| | без БТА | с БТА | без БТА | с БТА | без БТА | с БТА | без БТА | с БТА |
| 0 | 88 | 53 | 100 | 67 | 12 | 14 | 6,8 | 10,3 |
| 0,5 | 89 | 63 | 104 | 75 | 15 | 12 | 6,8 | 9,9 |
| 1 | 86 | 68 | 103 | 83 | 17 | 15 | 7,6 | 9,3 |
| 1,5 | 88 | 70 | 103 | 88 | 15 | 18 | 8,2 | 7,7 |
| 2 | 88 | 69 | 101 | 87 | 13 | 18 | 9,1 | 7,3 |
| 2,5 | 88 | 68 | 101 | 87 | 13 | 19 | 8,8 | 7,3 |
| 3 | 88 | 67 | 101 | 86 | 13 | 19 | 7,3 | 7,2 |
| 4 | 85 | 67 | 100 | 82 | 15 | 15 | 7,6 | 9,3 |
| 5 | 81 | 71 | 99 | 88 | 18 | 17 | 8,6 | 7,1 |
| 10 | 76 | 57 | 99 | 65 | 23 | 8 | 8,3 | 9,8 |

Анализ и математическая обработка результатов термомеханического анализа эпоксидно-кремнеземных композитов продемонстрировали наличие неоднородностей в сетчатой структуре, которая может быть объяснена формированием межфазного переходного слоя между эпоксидно-аминной матрицей и наночастицами диоксида кремния [13]. И такой переходный слой имеет повышенную сегментальную подвижность по сравнению с матричной сеткой, на что указывает снижение температуры стеклования композитов и увеличение интервала α -релаксационного перехода ΔT образцов при высоком содержании кремнезема. Тем не менее, при этом многократно снижается максимальная скорость деформации композитов, что наблюдается уже при наименьшей степени наполнения полимера. С увеличением концентрации SiO_2 -наполнителя скорость деформации пленочных образцов продолжает снижаться.

Таким образом, одновременно с пластифицирующим влиянием межфазных переходных слоев полимер/кремнезем наблюдается армирование сетчатой структуры, которое авторы исследования объясняют структурообразованием неорганической составляющей композитов – образованием трехмерной кремнийоксидной сетки внутри органической матрицы. Преобладание того или иного эффекта в значительной мере зависит от состава получаемых композитов. Так, при введении в состав композитов УП-650Т/Ancamine 2579/ SiO_2 ингибитора коррозии 1,2,3-бензотриазола наблюдается снижение температуры стеклования и температуры завершения перехода в высокоэластическое состояние T_e , а выход золь-фракции увеличивается (табл. 1). При этом температурный интервал α -релаксационного перехода повышается, кроме образца с наибольшей степенью наполнения композитов. В составе чистого полимера УП-650Т/Ancamine 2579 бензотриазол проявил еще более заметное пластифицирующее действие.

В целом, полученные результаты показали, что дополнительное введение ингибитора коррозии металлов в состав эпоксидно-кремнеземных композитов приводит к формированию более дефектной полимерной матрицы, что в большей мере выражено при максимальной концентрации кремнеземного наполнителя. Данное предположение согласуется с результатами визуального осмотра остатков образцов, полученных после высокотемпературного отжига композитов. Дополнительное

присутствие бензотриазола в составе композитов приводит к тому, что после полного выгорания органической матрицы остается более рыхлый неорганический аэрогель (рис. 1).

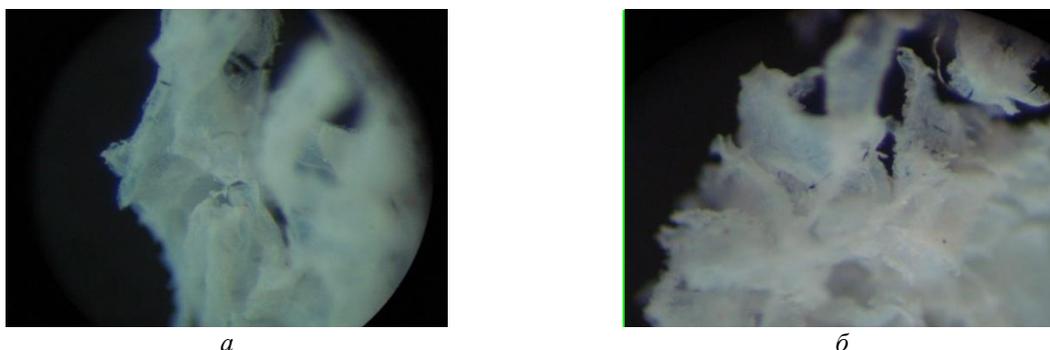


Рис. 1. Микрофотографии композитов, содержащих 2 масс.% SiO_2 (а, б) и 1 масс.% БТА (б) после высокотемпературного отжига

Образование армирующего трехмерного кластера из частиц кремнезема по всему объему образца приводит к повышению устойчивости эпоксидно-кремнеземных композитов УП-650Т/Ancamine 2579/ SiO_2 к термоокислительной деструкции: увеличились температуры начала и завершения основной стадии деструкции, температура, отвечающая максимальной скорости деградации образцов, на 79°C повысилась температура, соответствующая уменьшению массы композитов в 2 раза, т. е. снизилась скорость деструкции в целом [13].

Термогравиметрические исследования композитов, дополнительно содержащих ингибитор коррозии, показали, что для таких образцов характерна более низкая скорость основной и заключительной стадий термоокислительной деструкции (рис. 2, а, б). В сторону более высоких значений сдвигаются температуры 5 %-ной, 10 %-ной, 50 %-ной потери массы и начала основной стадии деструкции композитов уже при низкой степени наполнения кремнеземом (табл. 2).

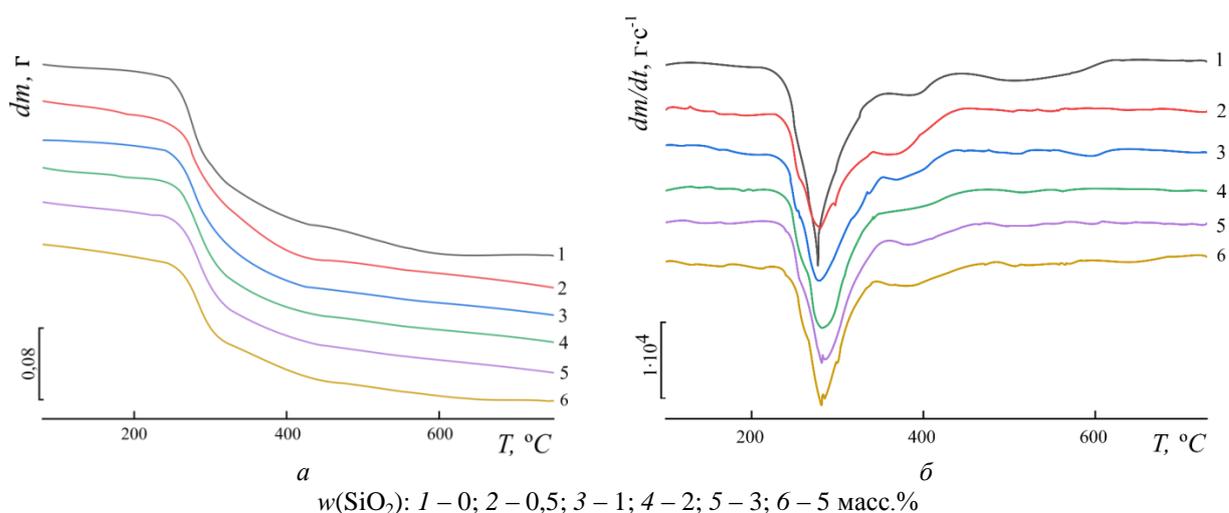


Рис. 2. Дериватографические кривые потери массы (а) и скорости потери массы (б) полимера и композитов, содержащих 1 масс.% БТА

Таблица 2

Температуры 5 %-ной (T_5), 10 %-ной (T_{10}), 50 %-ной потери массы (T_{50}), начала (T_{start}), окончания основной стадии деструкции (T_{final}) и максимальной скорости деструкции (T_{max}) полимера и композитов, содержащих 1 масс.% БТА

| $w(\text{SiO}_2)$, масс.% | T_5 , °C | T_{10} , °C | T_{50} , °C | T_{start} , °C | T_{final} , °C | T_{max} , °C |
|-------------------------------|------------|---------------|---------------|------------------|------------------|----------------|
| 0 | 180 | 249 | 296 | 218 | 350 | 277 |
| 0,5 | 179 | 243 | 304 | 229 | 349 | 279 |
| 1 | 228 | 255 | 318 | 229 | 353 | 283 |
| 2 | 229 | 255 | 305 | 238 | 355 | 282 |
| 3 | 227 | 253 | 308 | 237 | 355 | 283 |
| 5 | 228 | 254 | 303 | 238 | 343 | 281 |

Дальнейшее повышение концентрации кремнеземного наполнителя в композитах, содержащих ингибитор коррозии, не приводит к изменению скорости основной стадии термоокислительной деструкции (рис. 2, *а, б*). Несколько снижается температура 50 %-ной потери массы по сравнению с образцами, имеющими меньшую степень наполнения. В сторону более высоких значений сдвигается температура начала основной стадии деструкции (на 20 °C), но температура максимальной скорости деструкции практически не изменяется (табл. 2).

Установлен интересный факт большего стабилизирующего эффекта при одновременном присутствии диоксида кремния и бензотриазола в составе композитов: заметно снижается скорость основной стадии деструкции уже при наименьших концентрациях SiO_2 (рис. 3). Данный эффект можно объяснить возможным взаимодействием между двумя наполнителями: кремнеземом и бензотриазолом. Этому также не противоречат данные термомеханического анализа, где наблюдали большое отличие у значений T_g и T_e образцов композитов с бензотриазолом с параметрами образца, наполненного только БТА (табл. 1). Если данное предположение является верным, то получается, что образующееся соединение проявляет большую ингибирующую активность по отношению к термоокислительной деструкции эпоксидных композитов. Взаимодействие между неорганическим нанонаполнителем и ингибитором коррозии было бы выгодным с точки зрения пролонгирования «работы» бензотриазола в составе композитных антикоррозионных покрытий: ингибитор коррозии тогда не вымывается из покрытия и, соответственно, дольше выполняет свои защитные функции. Так, например, авторы исследования [5] объяснили улучшение защитных свойств полимерных композитных покрытий при добавлении БТА взаимодействием силанольных групп органосиланов с молекулами бензотриазола с образованием силоксан-азольных фрагментов.

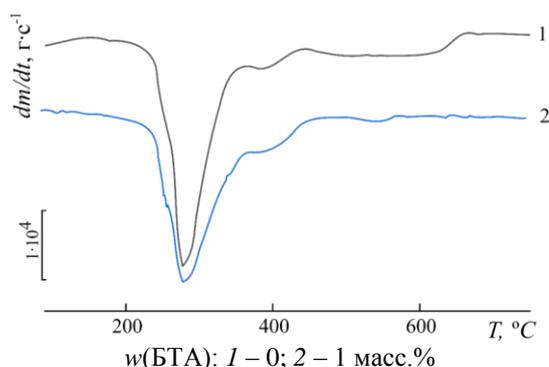


Рис. 3. Дериватографические кривые скорости потери массы композитов, содержащих 1 масс.% SiO_2

Таким образом, в неизотермических термоокислительных условиях наибольшую устойчивость проявляют образцы эпоксидно-кремнеземных композитов, дополнительно содержащие в своем составе ингибитор коррозии бензотриазол, но при условии, что концентрация кремнеземного наполнителя составляет до 3 масс. %.

Результаты газоволюмометрических исследований процесса окисления полимера, содержащего и не содержащего ингибитор коррозии металлов, показало, что при концентрации 1 масс. % триазол увеличивает максимальную скорость высокотемпературного окисления кислородом ненаполненного эпоксидного полимера с $1,07 \cdot 10^{-4}$ до $1,46 \cdot 10^{-4}$ моль·кг⁻¹·с⁻¹. Такое влияние БТА согласуется с результатами термомеханического анализа, которые продемонстрировали снижение температуры стеклования полимерной матрицы в присутствии бензотриазола, и, соответственно, уменьшение ее плотности сшивки.

Установлено, что диоксид кремния ингибирует процесс автоокисления композитов: и скорость поглощения кислорода субстратом снижается в несколько раз [13]. Композиты УП-650Т/Ancamine 2579/SiO₂, дополнительно содержащие бензотриазол, оказались более устойчивыми к окислению: при концентрациях диоксида кремния 1–5 масс. % скорость окисления ниже, чем у образцов, наполненных только кремнеземом. С увеличением концентрации SiO₂ в указанном диапазоне максимальная скорость поглощения кислорода снижается. Исключением является образец с самой большой степенью наполнения (10 масс. %), что снова согласуется с уменьшением параметров, характеризующих топологическую структуру полимерной матрицы такого композита (рис. 4, а, б, табл. 1).

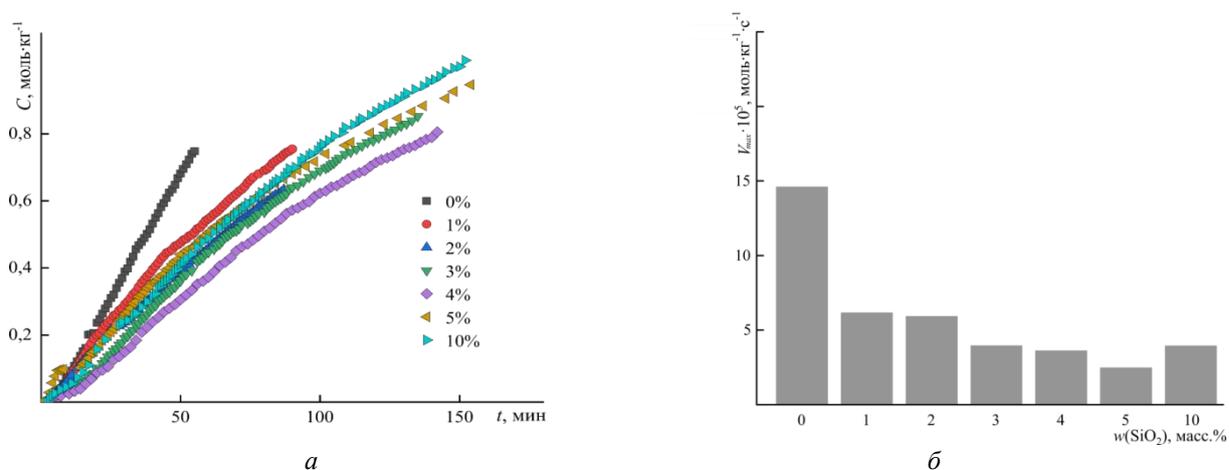


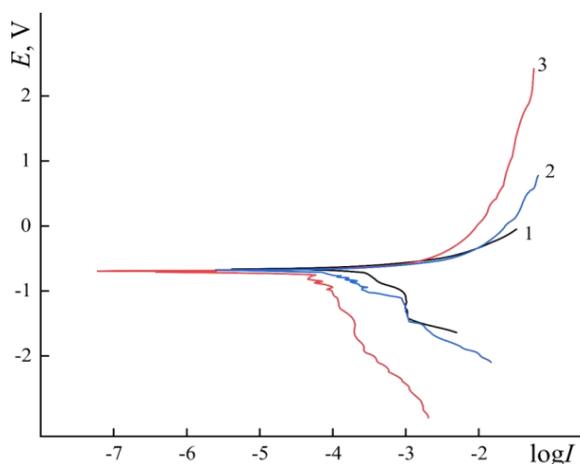
Рис. 4. Типичные кинетические кривые поглощения кислорода (а) и зависимость скорости развившегося процесса окисления (б) образцов от содержания SiO₂. T = 180 °С, w(БТА) = 1 масс. %

Потенциодинамические исследования электрохимической коррозии алюминиевого сплава Д16, покрытого полимерным и композитными покрытиями, показали, что ненаполненное полимерное покрытие обладает самыми низкими защитными параметрами (табл. 3). Присутствие кремнеземного наполнителя в составе покрытия существенно повышает его барьерные свойства: антикоррозионное сопротивление повышается в 9 раз. Самая высокая эффективность антикоррозионной защиты наблюдается при дополнительном введении бензотриазола в эпоксидно-кремнеземное покрытие.

Механизм действия ингибиторов коррозии семейства азолов изучается давно. Эти соединения содержат атомы азота, которые могут координироваться с Cu(0), Cu(I) или

Cu(II) посредством электронного обмена между ингибитором коррозии и медью, имеющей вакантную *d*-орбиталь. Таким образом, результатом адсорбции молекул бензотриазола на поверхности сплава является образование комплексов полимерной природы, образующих на поверхности меди прочную защитную пленку [4]. Образованные полимерподобные слои, прочно связанные с оксидным слоем сплава, действуют как активатор адгезии и ограничивают доступ водного электролита к границе раздела покрытие/металл [14, 15]. В результате увеличивается потенциал образования питтингов и исчезает пик, соответствующий активно-пассивному переходу на анодной кривой. Таким образом, при наличии поверхностного слоя БТА пассивация металла происходит легче, и ингибируется как равномерная, так и локальная коррозия [16].

Неорганические вещества в сочетании с органическими ингибиторами коррозии из-за их различных механизмов действия, в принципе, способны проявлять синергетический эффект в ингибировании коррозии [17, 18]. Исследования показали, что улучшение защитных параметров наблюдается при дополнительном введении БТА в состав композитного кремнеземного покрытия (рис. 5, табл. 3).



1 – Al б/п; 2 – 5 масс.% SiO₂; 3 – 5 масс.% SiO₂ и 1 масс.% БТА

Рис. 5. Потенциодинамические кривые коррозии сплава Д16 без покрытия (1) и с композиционным покрытием (2, 3), нанесенным на предварительно обработанный (активированный) сплав

Таблица 3

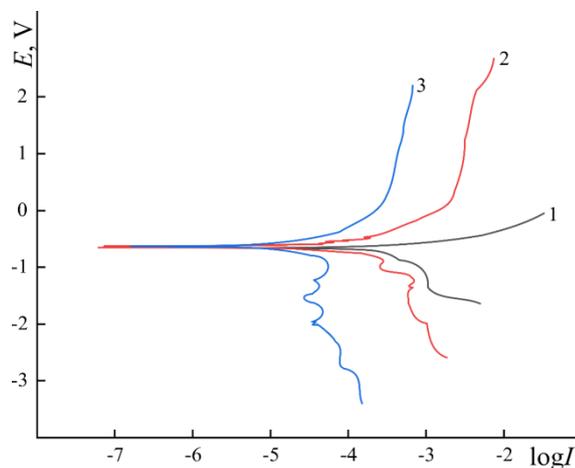
Электрохимические характеристики композитных покрытий аминного отверждения на поверхности алюминиевого сплава Д16 (5 масс.% SiO₂ и 1 масс.% БТА)

| Подложка/состав | $E_{\text{согг}}$, мВ | $E_{\text{питт}}$, мВ | $R_{\text{согг}}$, кОм·см ² | $I_{\text{согг}}$, А·см ⁻² | η , % |
|--|------------------------|------------------------|---|--|------------|
| непокрытый Д16 | -660 | -650 | 0,25 | $1,00 \cdot 10^{-4}$ | — |
| УП-650Т/Ancamine 2579 | -673 | -669 | 0,33 | $7,67 \cdot 10^{-5}$ | 23,3 |
| УП-650Т/Ancamine 2579/SiO ₂ | -663 | -691 | 0,34 | $7,26 \cdot 10^{-5}$ | 27,4 |
| УП-650Т/Ancamine 2579/SiO ₂ /БТА | -680 | -671 | 2,21 | $1,10 \cdot 10^{-5}$ | 88,7 |
| УП-650Т/Ancamine 2579/SiO ₂ * | -652 | -598 | 2,31 | $1,08 \cdot 10^{-5}$ | 89,2 |
| УП-650Т/Ancamine 2579/SiO ₂ /БТА* | -523 | -598 | 4,94 | $5,06 \cdot 10^{-6}$ | 94,9 |

* – без предварительной обработки сплава.

В то же время, на поверхности необработанного сплава эффективность антикоррозионной защиты без ингибитора уже составила 89 %, а в его присутствии –

95 % (рис. 6). Такая особенность объясняется различием в смачиваемости активированной и необработанной подложки. В случае активирования сплава раствором щелочи краевой угол смачивания металлической поверхности исходной композицией увеличивается, и равномерное тонкое покрытие сложнее получать.



1 – Al б/п; 2 – 5 масс.% SiO₂; 3 – 5 масс.% SiO₂ и 1 масс.% БТА

Рис. 6. Потенциодинамические кривые коррозии необработанного (неактивированного) сплава Д16 без покрытия (1) и с композиционным покрытием (2, 3)

Выводы. Золь-гель метод получения органо-неорганических композитов реализован с использованием классической эпоксидно-аминной полимерной матрицы. Частицы кремнеземного наполнителя образуют трехмерную сетку, выполняющую роль армирующего каркаса в объеме композитов. Эпоксидно-кремнеземные композиты имеют значительно меньшую относительную деформацию и скорость увеличения деформации при повышении температуры.

Синтез, предусматривающий формирование неорганической составляющей композитов непосредственно в смеси эпоксидной смолы и аминного отвердителя, позволил ввести в реакционную систему низкомолекулярный ингибитор коррозии металлов. Такой дополнительный компонент оказывает влияние на структуру композитов. Результаты термомеханического анализа пленочных образцов показали, что 1,2,3-бензотриазол пластифицирует полимерную матрицу и чистого полимера, и кремнеземных композитов. Сделан вывод о формировании дефектной сетчатой структуры композитов в присутствии ингибитора коррозии.

Несмотря на противоречивый характер влияния кремнеземного наполнителя и бензотриазола на параметры, имеющие отношение к топологической структуре полимерной органической матрицы, полученные композиты являются более устойчивыми к термоокислительной деструкции. Присутствие БТА в составе эпоксидно-неорганических композитов усиливает ингибирующее влияние кремнезема на неизотермическую термоокислительную деградацию композитов: скорость самой быстрой стадии деструкции снижается. В диапазоне концентраций кремнезема от 1 до 5 масс.% наблюдается усиление антиоксидантного действия такого неорганического наполнителя в присутствии 1,2,3-бензотриазола. Из всей серии эпоксидно-кремнеземных композитов, содержащих БТА, наиболее устойчивым к высокотемпературному окислению кислородом является образец, содержащий 5 масс.% диоксида кремния и 1 масс.% БТА. Результаты исследования позволили предположить возможное взаимодействие кремнезема и бензотриазола.

Введение ингибитора коррозии в состав эпоксидно-кремнеземных покрытий повышает их защитные параметры. Антикоррозионные свойства разработанных покрытий зависят от содержания кремнеземного нанонаполнителя и способа предварительной обработки сплава Д16. Получены покрытия, обеспечивающие эффективность защиты подложки, равную 95 %.

Исследования проводились в рамках выполнения государственного задания (номер госрегистрации 124012400357-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ингибиторы коррозии (обзор) / Л. С. Козлова, С. В. Сибилева, Д. В. Чесноков, А. Е. Кутырев // Авиационные материалы и технологии. – 2015. – № 5. – С. 67-75. – DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-67-75.
2. Benzotriazole encapsulated nanocontainer-based self-healing coatings for corrosion protection of mild steel / A. Gautam, K. R. C. S. Raju, K. V. Gobi, R. Subasri // Recent Trends in Electrochemical Science and Technology, 2022. – 15 p. – DOI: 10.1007/978-981-16-7554-6_1.
3. Hybrid silane coatings based on benzotriazole loaded aluminosilicate nanotubes for corrosion protection of mild steel / R. Patra, A. Gautam, K. V. Gobi, R. Subasri // Silicon. – 2023. – Vol. 15. – P. 6981-6996. – DOI: 10.1007/s12633-023-02556-7.
4. Fateh, A. Review of corrosive environments for copper and its corrosion inhibitors / A. Fateh, M. Aliofkhaezraei, A. R. Rezvanian // Arab. J. Chem. – 2020. – Vol. 13, Issue 1. – P. 481-544. – DOI:10.1016/j.arabjch.2017.05.021.
5. Synergistic effect of silanes andazole for enhanced corrosion protection of carbon steel by polymeric coatings / N. Gladkikh [et al.] // Prog. Org. Coat. – 2020. – Vol. 138. – 105386. – DOI: 10.1016/j.porgcoat.2019.105386.
6. Tavangar, R. Acidic surface treatment of mild steel with enhanced corrosion protection for silane coatings application: The effect of zinc cations / R. Tavangar, R. Naderi, M. Mahdavian // Prog. Org. Coat. – 2021. – Vol. 158. – 106384. – DOI: 10.1016/j.porgcoat.2021.106384.
7. Improvement of wear and corrosion protection of PEO on AA2024 via sol-gel sealing / L. Sopchenski [et al.] // Surf. Coat. Technol. – 2021. – Vol. 417. – 127195. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2021.127195.
8. Effect of metal oxide additives on the structural and barrier properties of a hybrid organosilicon sol-gel coating in 3.5% NaCl medium / R. K. Suleiman [et al.] // Prog. Org. Coat. – 2020. – Vol. 148. – 105825. – DOI: 10.1016/j.porgcoat.2020.105825.
9. Rouzmeh, S. A sulfuric acid surface treatment of mild steel for enhancing the protective properties of an organosilane coating / S. Rouzmeh, R. Naderi, M. Mahdavian // Prog. Org. Coat. – 2016. – Vol. 103. – DOI: 10.1016/j.porgcoat.2016.10.033.
10. Лыга Р. И. Композитные эпоксидно-титаноксидные покрытия для антикоррозионной защиты / Р. И. Лыга, В. М. Михальчук // Вестник Донецкого национального университета. Серия А. Естественные науки. – 2021. – № 1. – С. 100-112. – EDN: EIJSKW.
11. Антикоррозионные защитные покрытия на основе эпоксидной смолы, содержащие диоксид кремния и диоксид титана / Д. Т. Куриленко, В. М. Михальчук, М. В. Сайфутдинова, Р. И. Лыга // Симпозиум «Химия в народном хозяйстве»: [сб. тезисов науч.-практ. и учеб.-метод. работ] / ред.: С. Ю. Зайцев [и др.]; Федер. науч. центр животноводства – ВИЖ им. акад. Л. К. Эрнста. – Дубровицы : ВИЖ им. Л. К. Эрнста, 2020. – С. 53-54. – ISBN 978-5-902483-57-1. – URL: <https://rucont.ru/efd/735722> (дата обращения: 23.10.2024)
12. Influence of SiO₂ content and exposure periods on the anticorrosion behavior of epoxy nanocomposite coatings / M. A. Alam [et al.] // Coatings. – 2020. – Vol. 10, Issue 2. – 118. – URL: DOI: 10.3390/coatings10020118.
13. Термостабильные эпоксидно-кремнеземные композиты, полученные упрощенным золь-гель методом / Р. И. Лыга, В. М. Михальчук, Т. Н. Могила, В. В. Рудяк // Вестник Донецкого национального университета. Серия А. Естественные науки. – 2022. – № 3. – С. 41-51. – EDN: WBFEME.
14. Thin benzotriazole films for inhibition of carbon steel corrosion in neutral electrolytes / M. Petrunin [et al.] // Coatings. – 2020. – Vol. 10, No. 4. – 362. – DOI: 10.3390/coatings10040362.
15. Kuznetsov, Y. I. Triazoles as a class of multifunctional corrosion inhibitors. A review. Part I. 1,2,3-Benzotriazole and its derivatives. Copper, zinc and their alloys / Y. I. Kuznetsov // Int. J. Corros. Scale Inhib. – 2018. – Vol. 7, No. 3. – P. 271-307. – DOI: 10.17675/2305-6894-2018-7-3-1.

16. Octadecylamine, 1,2,3-benzotriazole and a mixture thereof as chamber inhibitors of steel corrosion / O. A. Goncharova [et al.] // Int. J. Corros. Scale Inhib. – 2018. – Vol. 7, No. 2. – P. 203-212. – DOI: 10.17675/2305-6894-2018-7-2-7.
17. Onyeachu, I. B. Benzotriazole derivative as an effective corrosion inhibitor for low carbon steel in 1 M HCl and 1 M HCl + 3.5 wt% NaCl solutions / I. B. Onyeachu, M. M. Solomon // J. Mol. Liq. – 2020. – Vol. 313 (9). – 113536. – DOI: 10.1016/j.molliq.2020.113536.
18. The study on the corrosion resistance enhancement of cerium-based conversion coatings by adipic acid and phytic acid post-treatment / M. Nikpayam [et al.] // Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. – 2023. – Vol. 683. – DOI: 10.1016/j.colsurfa.2023.133062.

Поступила в редакцию 28.10.2024 г.

EPOXY-SILICA COMPOSITES AND COATINGS CONTAINING METAL CORROSION INHIBITOR – BENZOTRIAZOLE

I.E. Chabak, V.M. Mikhal'chuk, R.I. Lyga, L.V. Petrenko, N.A. Maltseva, D.E. Radchenko

Composites and thin film coatings based on the epoxy-amine polymer matrix UP-650T/Ancamine 2579 filled simultaneously with silicon dioxide (0.5–10 wt.%) and a metal corrosion inhibitor, 1,2,3-benzotriazole (BTA, 1 wt.%), were synthesized and their protective properties were studied. Aluminum alloy D16 with composite coatings applied to its surface was subjected to electrochemical corrosion. The influence of BTA on the thermomechanical properties of the composites, their structure, resistance to thermal-oxidative degradation and anticorrosive properties on the surface of aluminum alloy D16 was studied. It was found that the introduction of a corrosion inhibitor into epoxy-silica composites promotes the formation of a defective polymer structure, which is manifested in a decrease in the temperature of the onset of the transition of samples to a highly elastic state and an increase in the yield of the sol fraction of the composites. At the same time, composites containing both SiO₂ filler and benzotriazole are more resistant to thermal-oxidative destruction. Epoxy-silica coatings have been obtained that have an anti-corrosion protection efficiency of 95% with a coating thickness of 10 μm.

Keywords: silica; sol-gel method; composites; thermal-oxidative destruction; anti-corrosion coatings; corrosion inhibitor.

Чабак Ирина Евгеньевна

аспирант кафедры физической химии
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: iradonetsk2204@gmail.com
ORCID: 0009-0006-8148-6744
AuthorID: 1229905

Chabak Irina Evgenievna

Graduate Student at the Department of Physical
Chemistry, FSBEI HE “Donetsk State University”,
Donetsk, DPR, RF.
E-mail: iradonetsk2204@gmail.com

Михальчук Владимир Михайлович

доктор химических наук, профессор,
профессор кафедры физической химии
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: v.m.mikhalchuk@mail.ru
ORCID: 0009-0007-0897-9136
AuthorID: 192329

Mikhal'chuk Vladimir Mihaylovich

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Professor of the Department of Physical Chemistry
FSBEI HE “Donetsk State University”,
Donetsk, DPR, RF.
E-mail: v.m.mikhalchuk@mail.ru

Лыга Рита Ивановна

кандидат химических наук, доцент,
доцент кафедры физической химии
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: lygarita@mail.ru
ORCID: 0000-0001-5012-5424
AuthorID: 958761

Lyga Rita Ivanovna

Candidate of Chemical Sciences, Docent, Assistant
Professor at the Department of Physical Chemistry,
FSBEI HE “Donetsk State University”,
Donetsk, DPR, RF.
E-mail: lygarita@mail.ru

Петренко Лина Владимировна

младший научный сотрудник кафедры физической химии ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, ДНР, РФ.

E-mail: lina-petrenko2@rambler.ru

ORCID: 0009-0001-2894-1748

AuthorID: 1240861

Petrenko Lina Vladimirovna

Junior Researcher at the Department of Physical Chemistry, FSBEI HE “Donetsk State University”, Donetsk, DPR, RF.

E-mail: lina-petrenko2@rambler.ru

Мальцева Наталья Александровна

инженер кафедры физической химии ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, ДНР, РФ.

E-mail: malt.natalia@gmail.com

ORCID: 0009-0008-5916-4727

AuthorID: 1232113

Maltseva Natalia Alexandrovna

Engineer at the Department of Physical Chemistry, FSBEI HE “Donetsk State University”, Donetsk, DPR, RF.

E-mail: malt.natalia@gmail.com

Радченко Денис Эдуардович

лаборант кафедры физической химии ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, ДНР, РФ.

E-mail: denis.rakich2003@mail.ru

ORCID: 0009-0009-4648-6740

Radchenko Denis Eduardovich

Laboratory Assistant at the Department of Physical Chemistry, FSBEI HE “Donetsk State University”, Donetsk, DPR, RF.

E-mail: denis.rakich2003@mail.ru

**ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕМЕЩЕНИЯ
МАГНИТОМАРКИРОВАННЫХ БИОКЛЕТОК НАД ПЛЕНКОЙ,
СОДЕРЖАЩЕЙ РЕШЕТКУ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ МАГНИТНЫХ ДОМЕНОВ**

© 2024. А. А. Губарев, В. Н. Павлов, Ю. А. Легенький, Ю. А. Сирюк

Под действием внешнего магнитного поля, имеющего вид знакопеременного меандра как для компоненты перпендикулярной поверхности пленки, так и для компоненты, лежащей в плоскости пленки, магнитомаркированные клетки могут перемещаться над поверхностью пленки с гексагональной решеткой цилиндрических магнитных доменов. Численно исследован характер этого движения. Получено, что при низких частотах внешнего поля траектории частиц сближаются с линиями, проходящими через центры доменов и направленными вдоль компоненты внешнего поля, параллельной поверхности пленки. Движение вдоль указанных линий имеет характер, подобный движению клеток над полосовой доменной структурой. При высоких частотах внешнего поля сближение не имеет места: после перемещения вдоль одного из рядов доменов в течение времени нескольких изменений знака внешнего поля клетка может перейти на соседний ряд доменов.

Ключевые слова: магнитомаркированные клетки, переменное магнитное поле, знакопеременный меандр, одноосная феррит-гранатовая пленка, решетка цилиндрических магнитных доменов, моделирование распределения магнитного поля, скалярный магнитный потенциал, синхронный режим движения магнитной клетки, асинхронный режим движения магнитной клетки.

Введение. Управление движением парамагнитных частиц магнитным полем позволяет, например, выполнять разделение частиц по размеру или магнитной восприимчивости. Другим приложением является доставка лекарств к определенному месту организма [1]. Одним из способов задания управляющего магнитного поля является наложение внешнего пространственно однородного поля на поле создаваемое пленкой цилиндрических магнитных доменов [2–4]. В качестве внешнего поля в основополагающих работах Terno *et al.* [2, 3] и последующих работах этой школы использовалось поле с постоянной компонентой магнитной напряженности, перпендикулярной поверхности пленки (z -компонентой), и вращающейся с постоянной угловой скоростью компонентой, лежащей в плоскости поверхности пленки. В работе [5] рассматривается динамика системы взаимодействующих парамагнитных частиц над одноосной пленкой феррит-граната в присутствии внешнего поля с напряженностью перпендикулярной поверхности пленки $\mathbf{H} = \text{sgn}(\sin(\omega t))\mathbf{e}_z$. В более поздних работах также используется поле с вектором напряженности, совершающим прецессию (т.е. с постоянной z -компонентой и вращающейся по кругу компонентой, лежащей в плоскости поверхности пленки), см., например, [6].

В работах [7, 8] численно и экспериментально исследовано перемещение магнитомаркированных клеток над полосовой доменной структурой (ПДС). В качестве внешнего поля использовано поле, имеющее вид знакопеременного меандра и по z -компоненте, и по компоненте, лежащей в плоскости поверхности пленки [7], а также имеющей вид треугольного распределения по z -компоненте и меандр по компоненте в плоскости пленки [8].

Реальная ПДС зачастую далека от идеальной ПДС, что затрудняет создание устройств обеспечивающих перемещение клеток в определенных направлениях. По сравнению с ПДС гексагональная структура цилиндрических доменов обладает большей упорядоченностью.

Целью данной работы было исследование зависимости траекторий ММ клеток от частоты знакопеременного меандра внешнего поля в рамках двумерной модели с постоянной высотой центра ММ клетки над поверхностью пленки и идеальной гексагональной структурой доменов.

Материалы и методы. Рассматривается пленка толщиной h с идеальной гексагональной структурой цилиндрических доменов. Центр системы координат находится

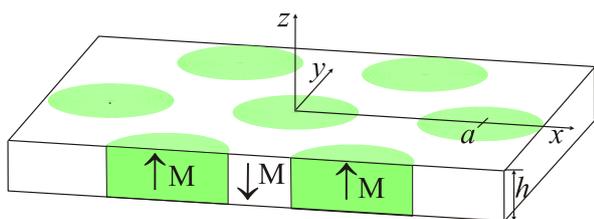


Рис. 1. Схематическое изображение фрагмента магнитной пленки и выбранной системы координат

на поверхности пленки в центре одного из доменов, ось Z перпендикулярна пленке и направлена вовне. Ось X направлена через центр соседнего домена. Расстояние между центрами доменов обозначим через a . Намагниченность доменов направлена вдоль положительной полуоси оси Z , а намагниченность вещества между доменами направлена в

противоположную сторону. Внешнее поле имело вид

$$\mathbf{H}^e = (H_{x0}^e \operatorname{sgn}(\sin 2\pi vt), 0, H_{z0}^e \operatorname{sgn}(2\pi vt)), \quad (1)$$

где H_{x0}^e , H_{z0}^e — постоянные, характеризующие амплитуду, v — частота, t — время.

Предполагалось, что только под действием H_z^e изменяется радиус доменов. Для пленки с намагниченностью $M = 20531$ А/м экспериментально была измерена зависимость диаметра от H_z^e . Эти данные в диапазоне изменения H_z^e от -3 Тл до 3 Тл хорошо приближаются зависимостью

$$D = 0.3096H_z^e + 5.4819, \quad (2)$$

где D измеряется в микрометрах, а H_z^e в теслах. Эта зависимость использовалась в данной работе при численном моделировании.

Предполагалось, что напряженность магнитного поля равна сумме напряженности, создаваемой пленкой, и внешнего поля $\mathbf{H} = \mathbf{H}^f + \mathbf{H}^e$; на парамагнитную частицу действует только магнитное поле и сопротивление среды по закону Стокса; центр клетки находится на высоте $z_c = R_{\text{cell}} + \Delta z$, где R_{cell} — радиус ММ клетки (т.е. нижняя часть клетки приподнята от пленки на постоянную величину Δz). В этих предположениях мы приходим к системе уравнений, описывающих движение частицы

$$\dot{x} = v_x, \quad m\dot{v}_x = F_x^m - 6\pi R\mu v_x, \quad \dot{y} = v_y, \quad m\dot{v}_y = F_y^m - 6\pi R\mu v_y, \quad (3)$$

где $\mathbf{F}^m = \frac{\mu_0\chi V}{2} \nabla H^2(x, y, z_c)$ (т.е. сила, действующая на ММ клетку со стороны магнитного поля) рассчитывается по значению квадрата напряженности поля на высоте $z_c = R_{\text{cell}} + \Delta z$, μ — динамическая вязкость, v_x и v_y — проекции скорости на оси X и Y соответственно. Для вычисления проекции силы использовались выражения

$$\frac{\partial H^2}{\partial x} = 2 \left(H_x \frac{\partial H_x}{\partial x} + H_y \frac{\partial H_y}{\partial x} + H_z \frac{\partial H_z}{\partial x} \right), \quad \frac{\partial H^2}{\partial y} = 2 \left(H_x \frac{\partial H_x}{\partial y} + H_y \frac{\partial H_y}{\partial y} + H_z \frac{\partial H_z}{\partial y} \right). \quad (4)$$

Учитывая, что намагниченность областей пленки направлена вдоль положительного направления оси Z или в противоположную сторону, магнитный потенциал фрагмента плёнки можно представить в виде

$$\psi(r) = \sum_i \frac{M}{4\pi} \int_{V_i} f(r, r') dV - \frac{M}{4\pi} \int_{\bar{V}} f(r, r') dV, \quad (5)$$

где V_i — занимаемые доменами области, \bar{V} — окружающая домены область,

$$f(r, r') = \frac{z - z'}{\left((x - x')^2 + (y - y')^2 + (z - z')^2 \right)^{3/2}}. \text{ Выражение (4) можно записать в виде}$$

$$\psi(r) = \sum_i \frac{2M}{4\pi} \int_{V_i} f(r, r') dV - \frac{M}{4\pi} \int_{\bar{V}} f(r, r') dV, \quad (6)$$

где $V = \bar{V} \cup \bigcup_i V_i$, т.е. область всего фрагмента плёнки. Так как $\mathbf{H} = -\nabla\psi$, то напряжен-

ность поля фрагмента пленки будет равна сумме напряженностей, создаваемых доменами, и напряженности, создаваемой объемом фрагмента пленки с \mathbf{M} , направленным в отрицательном направлении оси Z . Распространяя интегрирование по всей неограниченной пленке, получим, что напряженность поля будет равна сумме напряженностей доменов с удвоенным значением намагниченности (\mathbf{H}_{CMD}) и напряженности бесконечного слоя с противоположным направлением намагниченности (\mathbf{H}_F).

$$\mathbf{H}^f(x, y, z) = \mathbf{H}_{\text{CMD}}(x, y, z) + \mathbf{H}_F(z).$$

После интегрирования по переменной z' потенциал домена в центре системы координат примет вид

$$\psi(r) = \frac{M}{4\pi} \left\{ \iint_{x^2 + y^2 < R^2} \frac{dx' dy'}{\left((x - x')^2 + (y - y')^2 + z^2 \right)^{1/2}} - \iint_{x^2 + y^2 < R^2} \frac{dx' dy'}{\left((x - x')^2 + (y - y')^2 + (z + h)^2 \right)^{1/2}} \right\}.$$

Для равномерно электрически заряженного с поверхностной плотностью σ круга $x^2 + y^2 \leq R^2$, $z = 0$ в [9, с. 409–410] в системе СГС приводится выражение электрического потенциала в цилиндрической системе координат в виде

$$\psi = 2\pi R \sigma \int_0^\infty J_1(Rk) J_0(kl) \exp(-z_0 l) \frac{dl}{l}, \quad (z > 0)$$

где J_m — функции Бесселя первого рода.

Используя этот подход (заменяя электрически заряженный круг на магнитно заряженный и учитывая два круга: с $z = 0$ и $z = h$), в системе СИ можно записать выражение для скалярного магнитного потенциала

$$\psi = \frac{MR}{2} \int_0^\infty J_1(Rl) J_0(rl) \exp(-z_0 l) (1 - \exp(-hl)) \frac{dl}{l}. \quad (7)$$

Дифференцируя это выражение под знаком интеграла (и используя при вычислении производной по r то, что $J'_0(u) = -J_1(u)$), получим

$$H_r = \frac{RM}{2} \int_0^\infty J_1(Rl)J_1(lr)e^{-z_0l}(1-e^{-hl})dl, \quad H_z = \frac{MR}{2} \int_0^\infty J_1(lR)J_0(lr)e^{-z_0l}(1-e^{-hl})dl. \quad (8)$$

Используя результаты [10], H_r и H_z могут быть выражены через полные эллиптические функции

$$K(m) = \int_0^{\pi/2} \frac{d\varphi}{\sqrt{1-m\sin^2\varphi}}, \quad E(m) = \int_0^{\pi/2} \sqrt{1-m\sin^2\varphi} d\varphi, \quad \Pi(p, m) = \int_0^{\pi/2} \frac{d\varphi}{(1-p\sin^2\varphi)\sqrt{1-m\sin^2\varphi}};$$

$$I_1(z) = \frac{(1-k^2/2)K(k^2) - E(k^2)}{\sqrt{k^2 Rr}}, \quad H_r(r, z) = \begin{cases} \frac{RM}{\pi} [I_1(z) - I_1(z+h)], & r \neq 0; \\ 0, & r = 0, \end{cases} \quad (9)$$

$$RI_2(z) = \begin{cases} 1 - \frac{kz}{2\pi\sqrt{Rr}} K(k^2) - \frac{1}{\pi} \Lambda(p, k^2), & r < R; \\ \frac{1}{2} - \frac{kz}{2\pi R} K(k^2), & r = R; \\ -\frac{kz}{2\pi\sqrt{Rr}} K(k^2) + \frac{1}{\pi} \Lambda(p, k^2), & r > R; \end{cases}$$

$$H_z(r, z) = \begin{cases} \frac{M}{2} [I_2(z) - I_2(z+h)], & r \neq 0, \\ -\frac{M}{2} \left(\frac{z}{\sqrt{R^2+z^2}} - \frac{z+h}{\sqrt{R^2+(z+h)^2}} \right), & r = 0 \end{cases}, \quad (10)$$

где

$$k^2(z) = \frac{4Rr}{(R+r)^2+z^2}, \quad p(z) = \frac{k^2}{1-(1-k^2)\sin^2\beta}, \quad \sin^2\beta(z) = \frac{z^2}{(R-r)^2+z^2},$$

$$\Lambda(n, m) = \sqrt{1-n}\sqrt{1-m/n}\Pi(n, m).$$

В декартовой системе координат

$$H_x = \frac{x}{r} H_r, \quad H_y = \frac{y}{r} H_r. \quad (11)$$

$\partial H_x / \partial x$, $\partial H_x / \partial y$, $\partial H_y / \partial x$, $\partial H_y / \partial y$ находились дифференцированием (5).

$$I_{1,1,1}(z) = \frac{zk}{2\pi(Rr)^{3/2}} \left[\frac{1-k^2/2}{(1-k)^2} E(k^2) - K(k^2) \right],$$

$$\frac{\partial H_z}{\partial r}(r, z) = \begin{cases} -\frac{MR}{2} [I_{1,1,1}(z) - I_{1,1,1}(z+h)], & r > 0; \\ 0, & r = 0. \end{cases} \quad (12)$$

$$\frac{\partial H_z}{\partial x} = \frac{x}{r} \frac{\partial H_z}{\partial r}; \quad \frac{\partial H_z}{\partial y} = \frac{y}{r} \frac{\partial H_z}{\partial r}. \quad (13)$$

При моделировании параметры полагались равными: $a = 8,8004$ мкм; $h = 6,8$ мкм; $R_{\text{cell}} = 2,5$ мкм; $M = 20531$ А/м; $H_{0x}^e = H_{0z}^e = 2387.3$ А/м (3 мТл); $\mu = 1004 \times 10^{-6}$ Па·с; $\Delta z = 0.1$ мкм; $\chi = 0,005$. Начальные скорости частиц — $v_x(0)$ и $v_y(0)$ — полагались равными нулю. Предварительные численные расчеты показали, что для получения достаточной точности в вычислении \mathbf{F}^m необходимо выполнять суммирование по 11×11 доменам.

Результаты и их обсуждение. Сначала рассмотрим движение ММ клеток с начальными координатами на одной из осей $y = k \sin \pi/3$, где k — целое. В силу симметрии достаточно рассмотреть случай оси $y = 0$. Форма зависимости F_x^m (рис. 2, а) близка к форме зависимости F_x^m для случая полосовой доменной структуры [7]. Близка и динамика движения частиц. Можно выделить два режима движения клетки: синхронный и асинхронный. При синхронном режиме клетка до каждого переключения внешнего поля достигает области, в которой значение $\partial H^2 / \partial x$ после изменения напряженности внешнего поля будет иметь тот же знак, что и до изменения. Это приводит к тому, что после переключения поля частица будет продолжать движение в том же направлении.

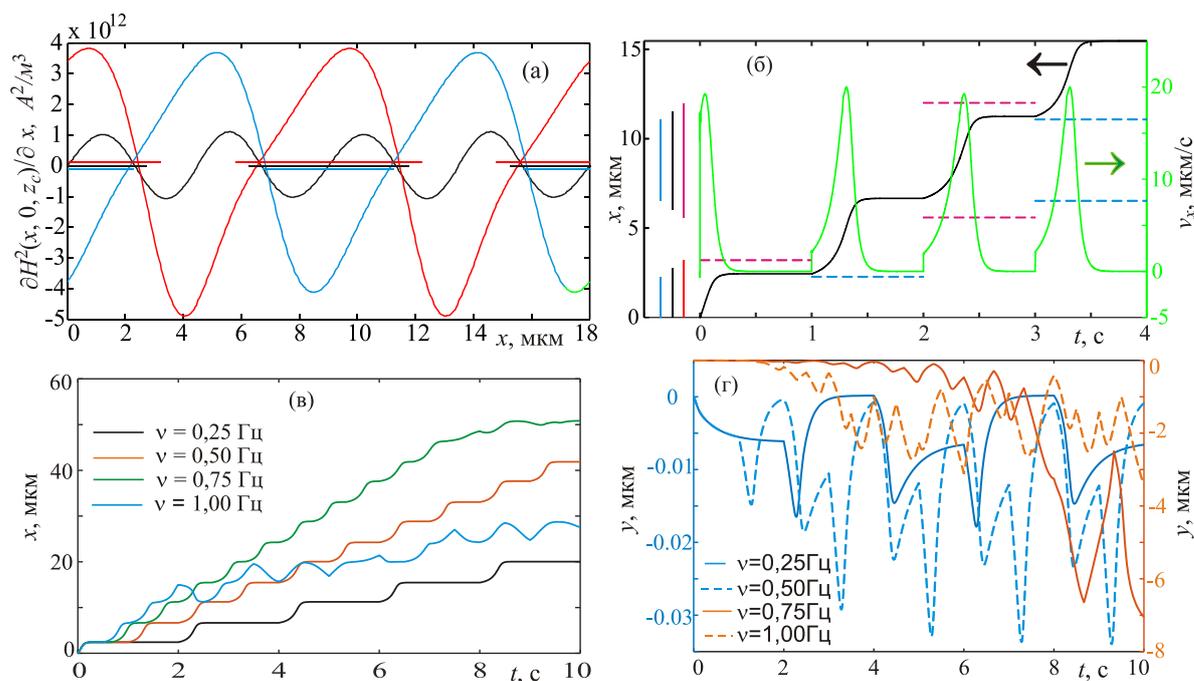


Рис. 2. Динамика движения частицы с начальными координатами ММ клетки на оси $y = 0$:

- (а) — зависимость $\partial H^2 / \partial x$ от x при $y = 0$, $z = z_c$; горизонтальные отрезки — сечения верхней поверхности домена (круга) плоскостью $y = 0$ для трех случаев: черная линия — $H_z^e = 0$, красная $H_z^e = 3$ мТл, синяя $H_z^e = -3$ мТл (высоты этих отрезков выбраны для удобства отображения и не несут физического смысла);
- (б) — зависимость координаты и скорости ММ клетки вдоль оси x от времени ($\nu = 0.5$ Гц); значения координаты — левая ось ординат, скорости — правая; вертикальные отрезки слева от графиков — сечения верхней поверхности домена (см. пояснение для рис. 2, а); горизонтальные пунктирные отрезки — границы сечений доменов в различные моменты времени;
- (в), (г) — зависимости x и y от времени для различных значений частоты внешнего поля.

При переключении происходит увеличение значений координаты и скорости. Затем скорость частицы уменьшается, и она медленно приближается к точке, в которой произойдёт следующее переключение (рис. 2, б). При асинхронном режиме не каждый раз до переключения частица успевает достичь области, в которой значение $\partial H^2 / \partial x$ после переключения будет иметь тот же знак, что и до переключения. Это приводит в таких случаях к изменению направления движения на следующем промежутке времени до очередного изменения поля. На рис. 2, в и рис. 2, г синхронные режимы — это траектории с частотами внешнего поля 0,25 и 0,5 Гц, асинхронные — с частотами 0,75 и 1,0 Гц. Для синхронного режима характерно возвращение к начальному нулевому значению y -координаты со временем, тогда как в асинхронном режиме значение y -координаты со временем может расти по абсолютной величине. Обозначим частоту смены синхронного режима на асинхронный через ν_c .

Перед анализом траекторий с начальными координатами расположенными не на осях $y = k \sin \pi/3$ предварительно обратим внимание на то, что, по крайней мере, при одном из значений внешнего поля почти во всех точках плоскости плёнки $\partial H^2 / \partial x > 0$, рис. 3.

В целом, динамика движения частиц подобна динамике движения для случая начальных координат клетки, расположенных на осях $y = k \sin \pi/3$. Для частот внешнего поля ниже частоты перехода синхронного режима в асинхронный траектории сближаются с одной из осей $y = k \sin \pi/3$, рис 4, д черные линии ($\nu = 0,5$ Гц) и синие линии ($\nu = 0,25$ Гц). Для частот внешнего поля порядка ν_c и более линии $y = k \sin \pi/3$ уже не являются асимптотами, рис. 4, д, красные линии ($\nu = 0,75$ Гц).

Такое поведение траекторий можно пояснить следующим. За промежуток времени до первого изменения значения внешнего поля ММ клетка в случае частоты меньшей ν_c успевает достаточно близко приблизиться к линии $y = k \sin \pi/3$. На этой линии значение $\partial H^2 / \partial y$ равно нулю, а вблизи этой линии имеет малые значения, рис. 4, а, б, в. При дальнейшем движении клетка будет испытывать действие силы, изменяющей знак при каждом переключении поля. Это не позволит частице заметно отклониться от $y = k \sin \pi/3$. В случае частоты порядка или больше ν_c переключение происходит раньше, чем ММ клетки приблизятся достаточно близко к линии $y = k \sin \pi/3$. После переключения клетка оказывается в области достаточно больших значений $\partial H^2 / \partial y$. Это приводит к большему удалению от прямой $y = k \sin \pi/3$, по сравнению с движением в случае частоты меньше ν_c . Это удаление может расти и приводить к переходу ММ клетки на соседний ряд доменов (рис. 4, д, верхняя красная линия). С увеличением времени движения возможен и возврат на прежний ряд, как это видно на рис. 4, г, верхняя линия (рис. 4, г демонстрирует изменение направления движения, нижняя красная линия).

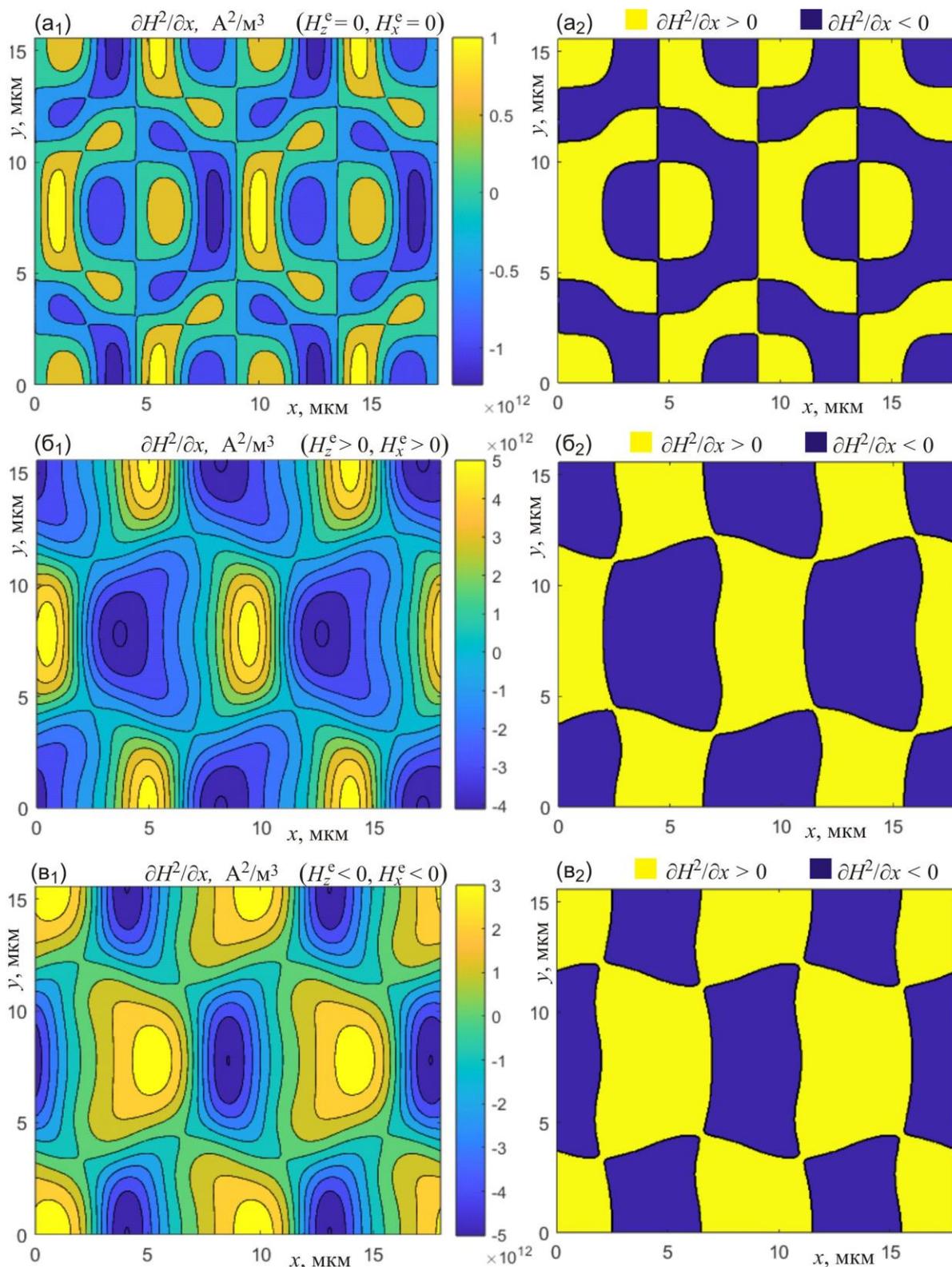


Рис. 3. Линии уровня $\frac{\partial H^2}{\partial x}$ для трех различных значений внешнего поля

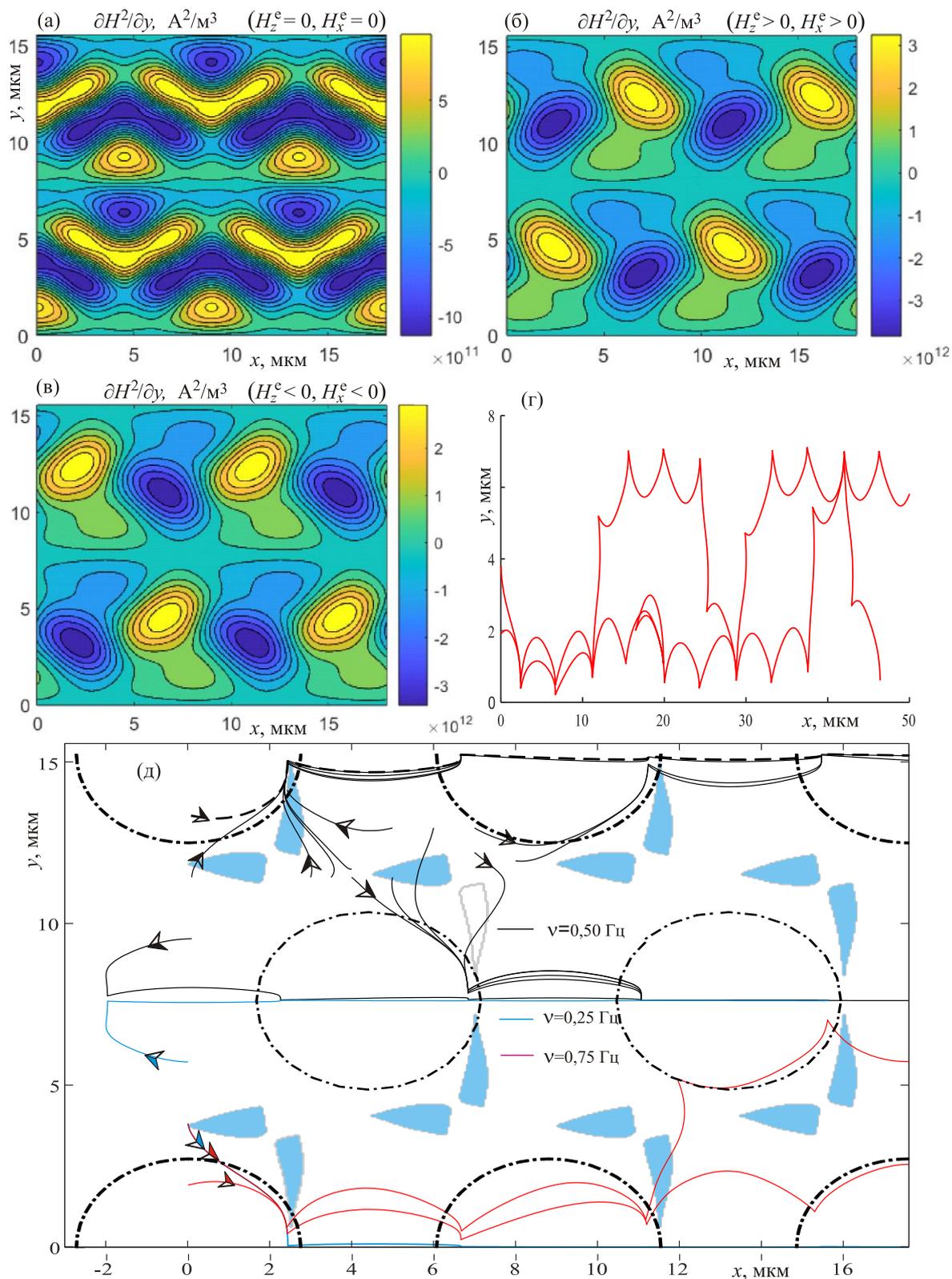


Рис. 4. Линии уровня $\partial H^2/\partial y$ для трех различных значений внешнего поля и траектории ММ клеток: (а) — внешнее поле отсутствует; (б) — $H_z^e = H_x^e = 3$ мТл; (в) — $H_z^e = H_x^e = -3$ мТл; (г) две траектории, отличающиеся начальными значениями координат, при частоте внешнего поля $\nu = 0.75$; (д) траектории для частот внешнего поля 0.25 Гц, 0.50 Гц и 0.75 Гц. Стрелками на некоторых траекториях указано направление движения. Пунктирные линии — границы доменов в отсутствии внешнего поля

Выводы. Численно исследован характер траекторий магнитомаркированных клеток, движущихся над феррит-гранатовой плёнкой с гексагональной решеткой цилиндрических магнитных доменов в присутствии внешнего магнитного поля, имеющего вид знакопеременного меандра с компонентой перпендикулярной плоскости пленки и компонентой параллельной поверхности пленки, направленной вдоль рядов доменов (латеральной компонентой). При низких частотах этого поля траектории парамагнитных частиц сближаются с линиями, проходящими через центры доменов и направленными вдоль латеральной компоненты поля. При более высоких частотах внешнего поля амплитуда колебания клетки в направлении перпендикулярном латеральной компоненте поля не убывает со временем, и может возрастать. Хотя магнитомаркированная клетка движется преимущественно вдоль одного из рядов доменов, возможны переходы с одного ряда доменов на другой ряд.

Работа выполнена в рамках государственного задания (регистрационный номер 124012400345-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Spatial manipulation of particles and cells at micro- and nanoscale via magnetic forces / Larissa V. Panina, Anastasiya Gurevich, Anna Beklemisheva et al. // Cells. – 2022. – Vol. 11. – P. 950 (23 pp).
2. Tierno P. Localized and delocalized motion of colloidal particles on a magnetic bubble lattice / P. Tierno, T. H. Johansen, T. M. Fischer // Phys. Rev. Lett. – 2007. – Vol. 99. – P. 038303 (1-4).
3. Colloidal transport on magnetic garnet films / P. Tierno, F. Sagués, T.H. Johansen, T.M. Fischer // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2009. – Vol.11. – P. 9615–9625.
4. Topological protection of multiparticle dissipative transport. / J. Loehr, M. Loenne, A. Ernst, D. de las Heras, T. M. Fischer // Nature Communications. – 2016. – DOI: 10.1038/ncomms11745.
5. Tierno P. Enhanced diffusion and anomalous transport of magnetic colloids driven above a two-state flashing potential / P. Tierno, M. R. Shaebani // Soft Matter. – 2016. – Vol. 12. — P. 3398–3405.
6. Field synchronized bidirectional current in confined driven colloids // F. Meng, A. Ortiz-Ambriz, H. Massana-Cid, A. Vilfan, R. Golestanian, P. Tierno. // Physical Review Research. – 2020. – Vol. 2. – P. 012025 (1-6).
7. Губарев, А.А. Численное моделирование перемещения парамагнитных частиц над полосовой структурой магнитных доменов / А.А. Губарев, Ю.А. Легенький, С.В. Беспалова // Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки. – 2023. – № 4. – С. 39–49.
8. Павлов, В.Н. Использование магнитного храповика для перемещения магнитомаркированных клеток над полосовой доменной структурой / В.Н. Павлов, Ю.А. Легенький, С.В. Беспалова // Вестник Донецкого национального университета, Серия А: Естественные науки. – 2024. – № 1. – С. 113–123.
9. Bateman H. Partial differential equations of mathematical physics — N.Y., Dover publications, 1944.
10. Eason G., Noble B., Sneddon I. N. On Certain Integrals of Lipschitz-Hankel Type Involving Products of Bessel Functions / G. Eason, B. Noble, I. N. Sneddon // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, – 1955. – 247 p.

Поступила в редакцию 25.11.2024 г.

NUMERICAL SIMULATION OF THE MOVEMENT OF MAGNETIC MARKER BIOCELLS OVER A FILM CONTAINING A GRID OF MAGNETIC BUBBLES

A. A. Gubarev, V. N. Pavlov, Y. A. Legenkiy, J.A. Siryuk

Under the action of an external magnetic field having the form of a sign-changing meander for both the component of the perpendicular surface of the film and for the component lying in the plane of the film, the magnetically marked cells can move over the surface of the film with a hexagonal lattice of cylindrical magnetic domains. The nature of this movement has been extensively studied. It has been shown that at low frequencies of the external field, the trajectories of the particles converge with the lines passing through the centers of the domains and directed along the components of the external field, parallel to the surface of the film. Movement along these lines is similar to the movement of cells over a banded domain structure. At high frequencies of the

outer field, convergence does not occur: after moving along one of the rows of domains for a time of several changes in the sign of the outer field, the cell can move to the neighboring row of domains.

Keywords: magnetically labeled cells, variable magnetic field, sign-shifting meander, one-axis ferrite garnet film, grid of cylindrical magnetic domains, modeling of magnetic field distribution, scalar magnetic potential, synchronous mode of movement of a magnetic cell, asynchronous mode of movement of a magnetic cell.

Губарев Андрей Анатольевич

старший научный сотрудник
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет»,
г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: Gubarev_A_A_@mail.ru
ORCID: 0009-0008-1388-4753

Gubarev Andrey Anatolievich

Senior researcher,
Donetsk State University,
Donetsk, DPR, RF.
ORCID: 0009-0008-1388-4753

Павлов Владимир Николаевич

старший научный сотрудник
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет»,
г. Донецк, ДНР, РФ.
ORCID: 0000-0001-6716-5553

Pavlov Vladimir Nikolaevich

Senior researcher
Donetsk State University,
Donetsk, DPR, RF.
ORCID: 0000-0001-6716-5553

Легенький Юрий Анатольевич

старший научный сотрудник
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет»,
г. Донецк, ДНР, РФ.
ORCID: 0009-0007-7571-8091

Legenkiy Yuri Anatolevich

Senior researcher
Donetsk State University,
Donetsk, DPR, RF.
ORCID: 0009-0007-7571-8091

Сирюк Юлия Андреевна

доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет»,
г. Донецк, ДНР, РФ.
ORCID: 0009-0005-0138-5867

Siryuk Julia Andreevna

Doctor of Physico-Mathematical Sciences,
Senior researcher;
Donetsk State University,
Donetsk, DPR, RF.
ORCID: 0009-0005-0138-5867

ОСОБЕННОСТИ УПРАВЛЕНИЯ ДВИЖЕНИЕМ МАГНИТОМАРКИРОВАННЫХ КЛЕТОК НАД РЕШЕТКОЙ ЦЕЛЕНДРИЧЕСКИХ МАГНИТНЫХ ДОМЕНОВ

© 2024. *В. Н. Павлов, Ю. А. Легенький, А. А. Губарев, С. В. Беспалова*

Методом численного моделирования исследовано распределение градиентов магнитных полей рассеяния над феррит-гранатовой пленкой, содержащей гексагональную решетку цилиндрических магнитных доменов, при наложении управляющего магнитного поля. Экспериментально исследованы особенности движения магнитомаркированных клеток над поверхностью такой пленки. Установлено, что при движении магнитных клеток над поверхностью такой пленки применим механизм "магнитного храповика", при этом, в отличие от такого же механизма, действующего при движении магнитных клеток над полосовой доменной структурой, возможно перемещение магнитомаркированной клетки вблизи поверхности феррит-гранатовой пленки в произвольном направлении, задаваемом комбинацией внешних управляющих полей. Экспериментально получено устойчивое движение магнитомаркированных клеток в произвольном направлении.

Ключевые слова: магнитомаркированные биоклетки, переменное магнитное поле, знакопеременный меандр, одноосная феррит-гранатовая пленка, решетка цилиндрических магнитных доменов, моделирование распределения магнитного поля.

Введение. В центре внимания медицинской диагностики находятся системы "лаборатория-на-чипе". Коллоидные частицы являются очень многообещающими кандидатами для контролируемой доставки химикатов и лекарств в жидких средах в небольших количествах, поскольку поверхность частиц может быть химически функционализирована, а доступный размер частиц составляет от десятков нм до сотен микрон. В одноканальных микрофлюидных устройствах магнитные частицы обычно вводятся из канала хранения, тщательно перемешиваются с целевой жидкостью, а затем магнитным способом разделяются и собираются для дальнейшего анализа. Такие микрофлюидные системы широко используются для иммуноанализа и обнаружения определённых молекул [1]. Другим важным преимуществом является то, что коллоидными частицами можно легко манипулировать, применяя относительно небольшие силы, такие как силы, возникающие в оптическом, электрическом, магнитном или тепловых полях. Один из способов транспортировки коллоидных частиц основан на использовании внешних магнитных полей, что очень привлекательно, поскольку такие поля не изменяют жидкую среду и не влияют на биологические клетки [2]. Магнитные частицы могут перемещаться в жидкости с помощью градиентов магнитного поля, например, при размещении постоянных магнитов рядом с коллоидной суспензией. Это составляет принцип выделения магнитных частиц из объемных суспензий, на котором основаны многие связанные с магниттофорезом методы. Однако такой метод становится неуместным, когда требуется точный контроль положения и скорости частиц. Точное манипулирование отдельными микроскопическими частицами требует магнитных полей, которые являются неоднородными в масштабе частиц.

Очень перспективным является подход, который для переноса парамагнитных коллоидных частиц использует пленки феррит-граната (ПФГ). В этих ферромагнитных пленках, когда они получены с достаточно сильной одноосной анизотропией,

магнитные домены образуются и организуются в решетку из полос или цилиндрических доменов, имеющих намагниченность, перпендикулярную пленке. Эти домены, каждый из которых намагничен противоположно соседней области, легко модулируются по размеру с помощью приложения магнитных полей с перпендикулярной компонентой [3]. Таким образом, при типичном размере домена в несколько микрон магнитное поле рассеяния на поверхности ПФГ будет иметь настраиваемые размеры в том же масштабе. Поэтому в настоящее время активно исследуются процессы переноса магнитных частиц над поверхностью тонких магнитоодносных плёнок (ТМП) железо иттриевого граната (ЖИГ). Так как внутри такой плёнки формируется структура из противоположно направленных доменов, то вблизи границ доменов формируются сильные локальные градиенты магнитного поля, к которым притягиваются магнитные микрообъекты, что позволяет их перемещать посредством изменения внешних магнитных полей вслед за движением границ доменов вместе с магнитными микрообъектами.

Для перемещения магнитных частиц над поверхностью ТМП ЖИГ как правило формируется полосовая доменная структура (ПДС) – полосовые домены, с периодом P_s , зависящим от свойств пленки, условий эксперимента (температура, внешнее магнитное поле). Следует отметить два недостатка, при использовании ПДС:

- магнитные частицы могут перемещаться только перпендикулярно полосовым доменам;
- ПДС быстро разрушается при увеличении внешних магнитных полей, управляющих движением магнитных частиц.

Использование равновесных решёток цилиндрических магнитных доменов (ЦМД) (рис. 1) позволяет обойти вышеуказанные недостатки ПДС.

- Решётки ЦМД более устойчивы к воздействию внешних полей.
- Движение магнитных объектов возможно, как минимум в шести направлениях.

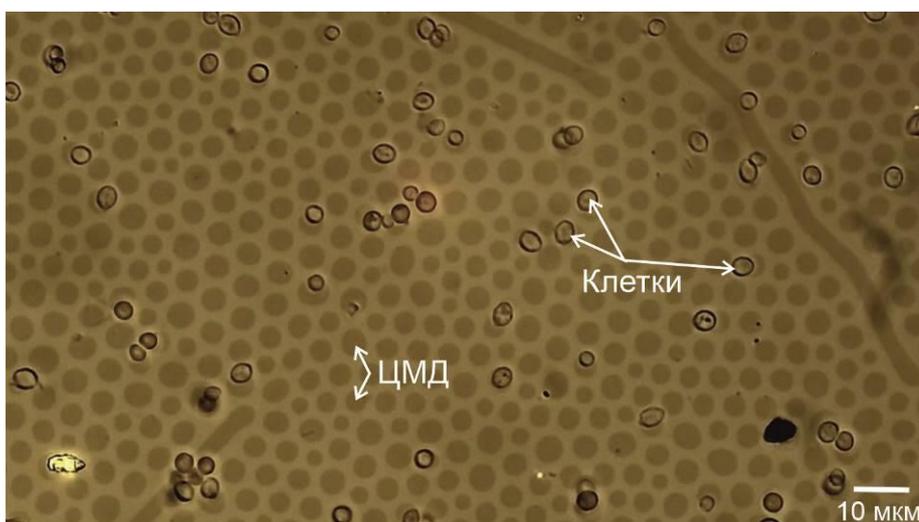


Рис. 1. Микрофотография равновесной решётки ЦМД с прикреплёнными к их границам живыми магнитомаркированными клетками (увеличение 700).

Эксперименты, подтверждающие возможность перемещения магнитных микросфер над структурой ЦМД, описаны в работе [4]. В этой работе движение магнитных микросфер вызывалось прецессирующим вектором магнитного поля, в

которое помещался образец. Прецессия вектора магнитного поля обеспечивалась двумя, взаимно-перпендикулярными катушками, подключёнными к источнику сдвинутых по фазе на 90° синусоидальных токов. Таким образом, получалось вращающееся в плоскости ТМП магнитное поле, вызывающее вращение магнитных микросфер вдоль границы ЦМД. Третья катушка, в которую подавался постоянный ток, обеспечивала вертикальную составляющую вектора внешнего управляющего магнитного поля (перпендикулярную плоскости ТМП), обеспечивающую изменение диаметра ЦМД и его энергии, перескок микросфер с домена на домен.

Целью данной работы является экспериментальное подтверждение возможности управляемого внешним магнитным полем перемещения живых магнитомаркированных клеток, вблизи поверхности ТМП ЖИГ, в которой сформирована гексагональная решетка ЦМД, без использования вращающихся магнитных полей.

Материалы и методы. Принцип действия магнитного храповика применительно к ПДС хорошо изучен и описан в литературе [5]. Авторы работы [5] приводят описание сил, действующих на частицу, а также распределение полей и основные соотношения, используемые при моделировании распределения магнитных полей над плоскостью феррит-гранатовой пленки. Настоящая работа направлена на развитие ранее описанного в работе [5] принципа действия магнитного храповика применительно к равновесной гексагональной решетке ЦМД.

На рисунке 2 показана элементарная ячейка гексагональной решётки ЦМД. Это выделенная область в ТМП толщиной h_s , включающая в себя семь ЦМД диаметром d_s , как часть равновесной структуры, имеющей период P_s .

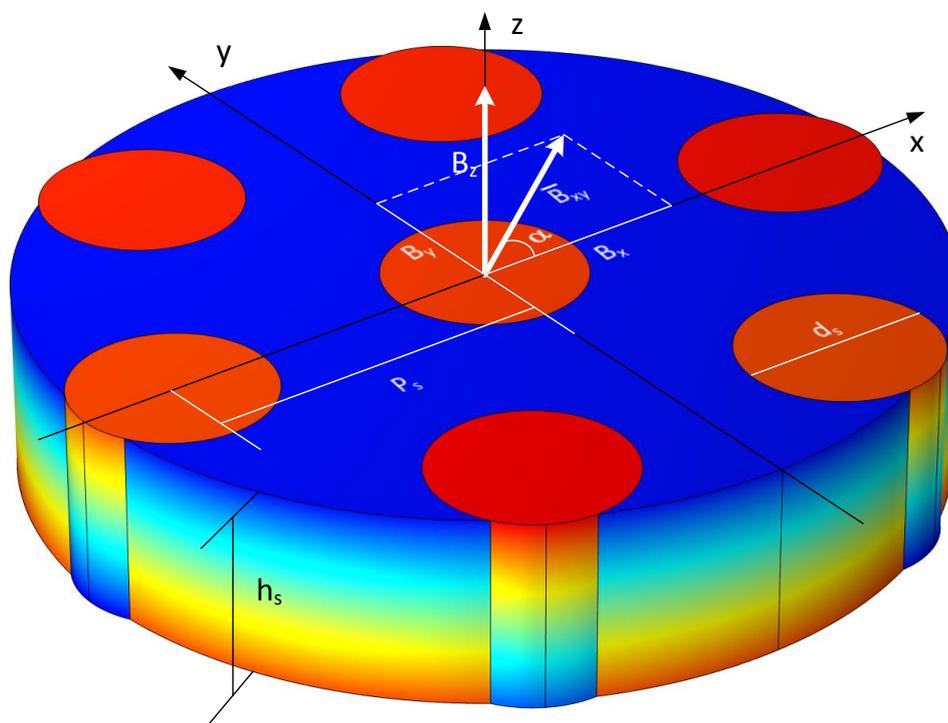


Рис. 2. Элементарная ячейка гексагональной решётки ЦМД. Здесь h_s – толщина ТМП; d_s – диаметр ЦМД; P_s – период доменной решётки. Горизонтальная составляющая управляющего магнитного поля \mathbf{V}_{xy} – определяет направление движения магнитомаркированных клеток относительно оси x . \mathbf{V}_z – вертикальная составляющая, определяет момент перескока клетки с границы одного домена на другой.

В расчётах распределения магнитного поля и его градиентов полагалось: M_s — намагниченность насыщения материала ТМП — равной 20 000 А/м, $h_s = 6.8$ мкм. Период структуры и диаметр ЦМД зависят от компоненты внешнего поля перпендикулярной поверхности пленки $B_z(t)$, поэтому были сняты экспериментальные зависимости этих величин от внешнего магнитного поля и построены аппроксимирующие функции (рис. 3).

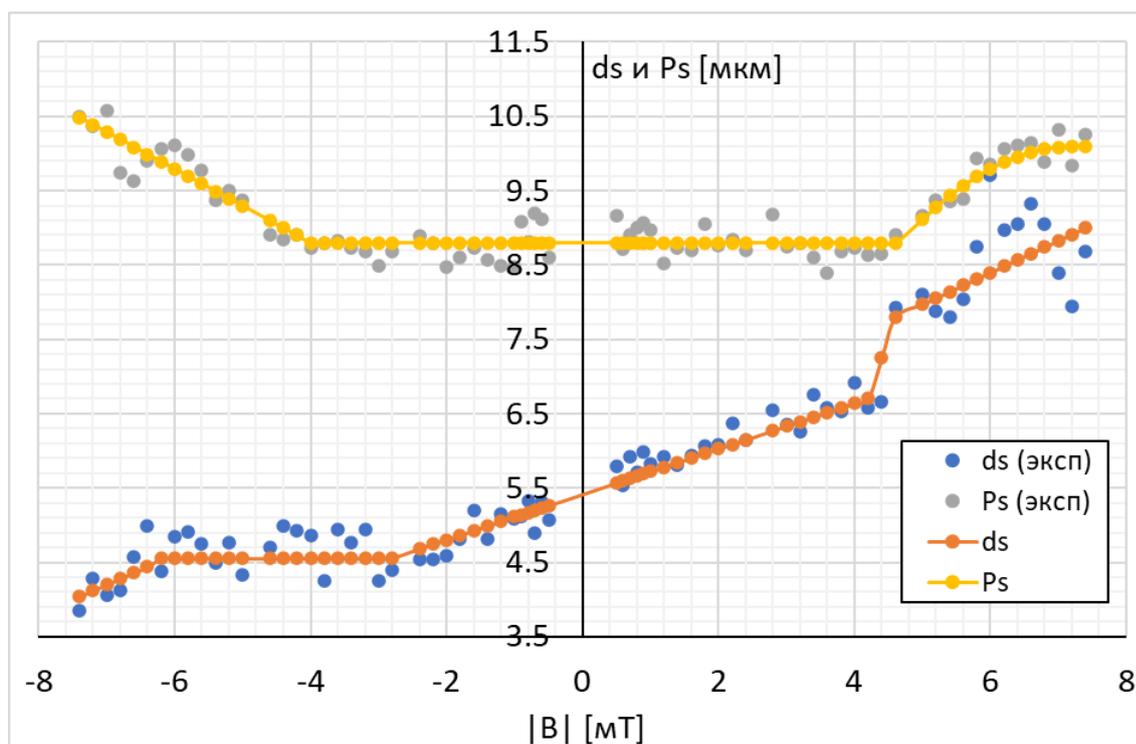


Рис. 3. Зависимость диаметра ЦМД d_s и периода решетки ЦМД P_s от индукции внешнего магнитного поля, направленного перпендикулярно плёнке

На рисунке 3 видно, что в пределах индукции поля смещения от -3 мТл до +4 мТл изменение диаметра ЦМД носит линейный характер, а период решетки ЦМД не изменяется. Все дальнейшие исследования особенностей движения ММ клеток проводились в этом интервале управляющих магнитных полей.

На парамагнитную частицу, находящуюся в магнитном поле с индукцией \mathbf{B}_0 , действует сила

$$\mathbf{F}^m = \Delta\chi V_p \mathbf{G}. \quad (1)$$

Здесь $\mathbf{G} = \frac{1}{2\mu_0} \nabla B_0^2 = \frac{\mu_0}{2} \nabla H_0^2$ [Н/м³] — силовая функция, $\Delta\chi$ — разность магнитных восприимчивостей частицы и среды, восприимчивость среды полагалась равной нулю, μ_0 — магнитная постоянная, V_p — объём парамагнитной частицы, в частности, в данной работе, магнитомаркированной клетки.

Зависимость магнитной индукции внешнего поля (управляющего поля) от времени представлена на рисунке 4. В данной работе в начальный момент времени вектор \mathbf{B}_z направлен противоположно оси z и имеет максимальную величину (3 мТл). Вектор $\mathbf{B}_{xy}(t)$ также имеет максимальную величину (3 мТл). С течением времени B_z увеличивается линейно и достигает максимального значения 3 мТл. По достижению \mathbf{B}_z своего максимума происходит переключение направления вектора $\mathbf{B}_{xy}(t)$ на противоположное, а $\mathbf{B}_{xy}(t)$ начинает уменьшаться пока не достигает минимального значения минус 3 мТл и процесс повторяется. При таких зависимостях компонент внешнего управляющего магнитного поля считается, что перпендикулярная компонента опережает латеральную на 90 градусов.

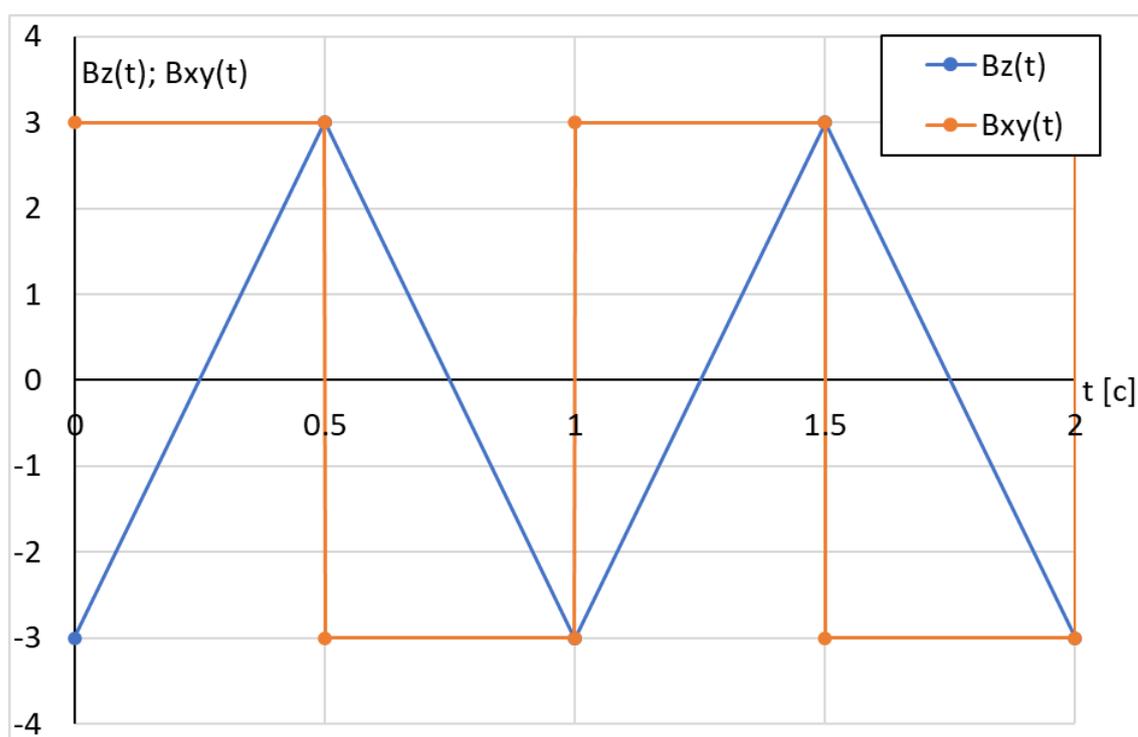


Рис. 4. Зависимость компонент индукции внешнего управляющего магнитного поля от времени

На рисунке 5 показаны профили распределения величины $\partial H^2 / \partial x$, пропорциональной проекции на ось X вектора \mathbf{G} (см. формулу (1)), от x при $y=0$ для случая направления вектора \mathbf{B}_{xy} вдоль оси X . Профили приведены для четырёх моментов времени: слева и справа от точек разрыва \mathbf{B}_{xy} . Период обозначен через T . Рассмотрены два варианта изменения нормальной компоненты индукции магнитного поля: (а) — $\mathbf{B}_z(t + \pi)$, (б) — $\mathbf{B}_z(t)$ (см. рисунок 4).

За промежуток времени от нуля до $T/2$ профиль $\partial H^2 / \partial x$ плавно изменяется от значений, показанных на рис. 5, а линией 1, до значений, показанных линией 2. По достижению момента времени $T/2$ меняется значение \mathbf{B}_{xy} , и профиль резко изменяется на значения, показанные линией 3. За промежуток времени от $T/2$ до T профиль плавно изменяется до значений, показанных линией 4. Для каждого значения x имеется один из профилей, для которого $G_x > 0$. Следовательно, клетка может при

достаточно низкой частоте внешнего поля двигаться вправо. Например, пусть в начальный момент клетка находилась в начале координат и имела нулевую скорость. До момента времени $T/2$ клетка движется к точке А. Если к моменту времени T она оказалась в левой окрестности точки А, в которой профиль 3 положителен, то после достижения момента времени T она будет двигаться вправо под действием плавно изменяющейся силы до приближения к точке В. Если в окрестности точки В профиль 1 имеет положительные значения, то после превышения момента времени значения T продолжит движение вправо. Если частота внешнего поля достаточно велика, то клетка в момент изменения значения \mathbf{V}_{xy} ($t=T/2$ или $t=T$) не достигнет окрестности, в которой новая проекция силы \mathbf{F}^m будет положительной и, вместо движения вправо, точка начнёт движение влево. В частности, это может привести к колебаниям в пределах домена.

На рис. 5, б построены профили для \mathbf{V}_z без сдвига фазы. Под действием такой проекции силы при достаточно низких частотах клетка будет двигаться в отрицательном направлении оси X .

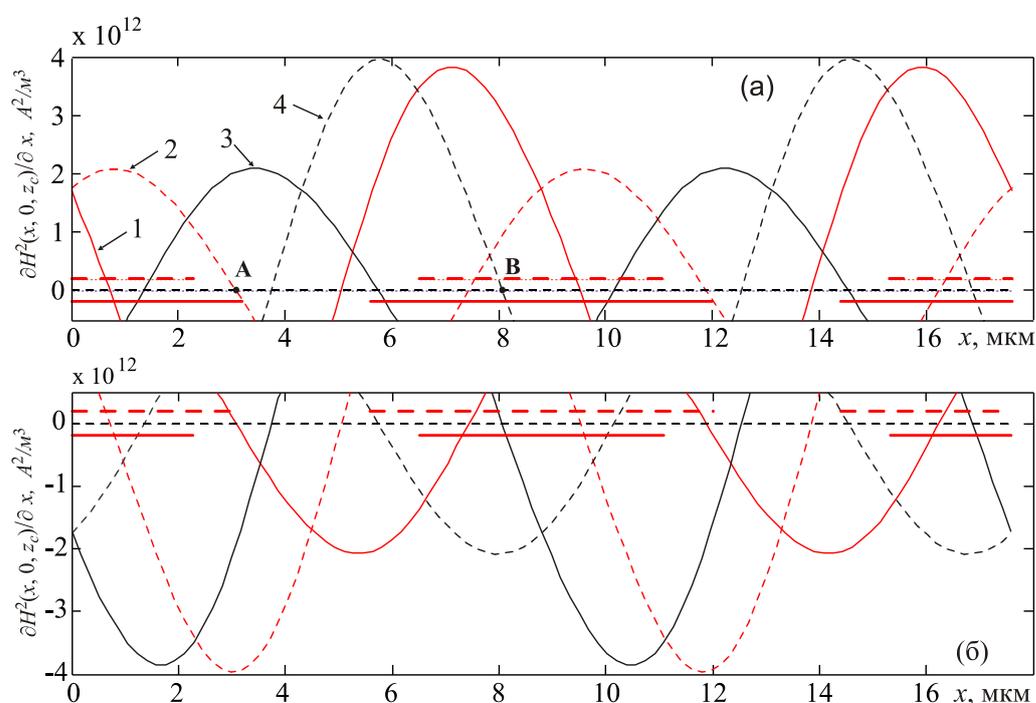


Рис. 5. Зависимость $\partial H^2 / \partial x$ в случае направления вектора \mathbf{V}_{xy} вдоль оси X для четырех моментов времени: 1 — $\lim_{t \rightarrow +0} G_x$, 2 — $\lim_{t \rightarrow T/2-0} G_x$, 3 — $\lim_{t \rightarrow T/2+0} G_x$, 4 — $\lim_{t \rightarrow T-0} G_x$.

Примечания: на рисунке (а) построены профили для случая $\mathbf{V}_z(t + \pi)$, на рисунке (б) — для $\mathbf{V}_z(t)$. Отрезками горизонтальных линий показаны сечения верхней поверхности доменов плоскостью $y = 0$. Высота клетки над поверхностью плёнки 1 мкм.

Получение суспензии магнитных наночастиц магнетита и магнитомаркированных клеток. В качестве модельных объектов для исследования особенностей движения магнитомаркированных биоклеток в градиентных магнитных полях, созданных над поверхностью ТМП ЖИГ с равновесной структурой ЦМД, в настоящей работе были использованы дрожжевые клетки, магнитомаркированные

наночастицами магнетита со стабилизирующей цитратной оболочкой. Магнитные наночастицы магнетита, стабилизированные цитратом, для магнитной маркировки дрожжевых клеток были получены по методике, описанной в работе [6].

Для магнитной маркировки использовался коммерческий штамм сухих пекарских дрожжей *S. cerevisiae* «Кристалл». Процедура получения суспензии дрожжевых клеток, маркированных наночастицами магнетита Fe_3O_4 , заключалась в следующем. Изначально навеску сухих дрожжей суспендировали в дистиллированной воде при комнатной температуре и центрифугировали в течение 5 минут при 2500 об/мин. Затем биомасса отмытых клеток дрожжей *S. cerevisiae* суспендировалась с наночастицами Fe_3O_4 с цитратным покрытием в дистиллированной воде при комнатной температуре в течении 120 минут при непрерывном перемешивании. Соотношение объемов магнитомаркирующей суспензии и биомассы клеток дрожжей: 300 мкл суспензии наночастиц магнетита на 3 мл суспензии клеток. Затем биомассу магнитомаркированных дрожжевых клеток трехкратно отмывали дистиллированной водой. В результате этой процедуры получены парамагнитные дрожжевые клетки покрытые наночастицами $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Cit}$ (нативные клетки являлись диамагнитными с отрицательной магнитной восприимчивостью). Объемная магнитная восприимчивость полученных ММ клеток, измеренная методом «весов Фарадея» (см. работу [7]) оказалась положительной и равной $\chi = (1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$. Результаты измерений получены усреднением не менее чем из трех параллельных измерений. Обработка экспериментальных данных производилась с использованием пакета MS Excel.

Подготовка образца суспензии магнитомаркированных дрожжевых клеток для минимизации адгезии ММ клеток на поверхности ТМП ЖИГ. Суспензию магнитомаркированных клеток с концентрацией $2 \cdot 10^4$ клеток/мл в объеме 10 мкл помещали в пробирку Эппендорфа, содержащую 1 мл дистиллированной воды и 20 мкл поверхностно активного вещества (10 % раствор додецилсульфата натрия). Получившаяся суспензия взбалтывалась мешалкой в течении 2 минут.

Экспериментальная установка представляет собой поляризационный микроскоп, на предметный стол которого установлена магнитная система, состоящая из шести катушек, включаемых попарно и обеспечивающая получение трёх взаимно ортогональных векторов магнитной индукции. Катушки подключены к усилителям, управляемым двухканальным генератором сигналов произвольной формы. В центре этой магнитной системы, в специальном держателе располагается контейнер с образцом, который представляет собой основание из феррит-гранатовой плёнки состава $(\text{YSmLuCa})_3(\text{FeGe})_5\text{O}_{12}$, на которое наклеена шайба из немагнитного материала высотой 0,5 мм. В контейнер помещена ранее подготовленная суспензия магнитомаркированных клеток. Сверху контейнер закрыт покровным стеклом. Перед началом экспериментов на подложке формировалась структура ЦМД с начальными (в отсутствие внешних полей) диаметром $d_s \approx 5.5$ мкм и периодом $P_s \approx 8.5$ мкм.

Результаты и обсуждение. Как указывалось, ранее, целью эксперимента было получение направленного поступательного движения магнитомаркированных клеток над плоскостью феррит-гранатовой пленки, содержащей гексагональную решетку ЦМД, в произвольном направлении относительно оси X (см. рисунок 2), выбираемом экспериментатором. Экспериментальные исследования показали возможность осуществления таких перемещений при приложении управляющих магнитных полей с амплитудами колебаний компонент превышающими величину 2 мТл для исследованной феррит-гранатовой пленки.

На рисунке 6 представлена последовательность снимков перемещения клетки вдоль одной из кристаллографических осей гексагональной решетки ЦМД. В данном случае это движение справа налево вдоль оси X от начального положения клетки, обозначенного белым перекрестием. Снимки привязаны к последовательностям значений внешнего магнитного поля (рис. 4). Здесь же на рисунке 6 приведены метки, указывающие время и мгновенные параметры вертикальной и латеральной компонент внешнего управляющего магнитного поля, соответствующие снимкам.

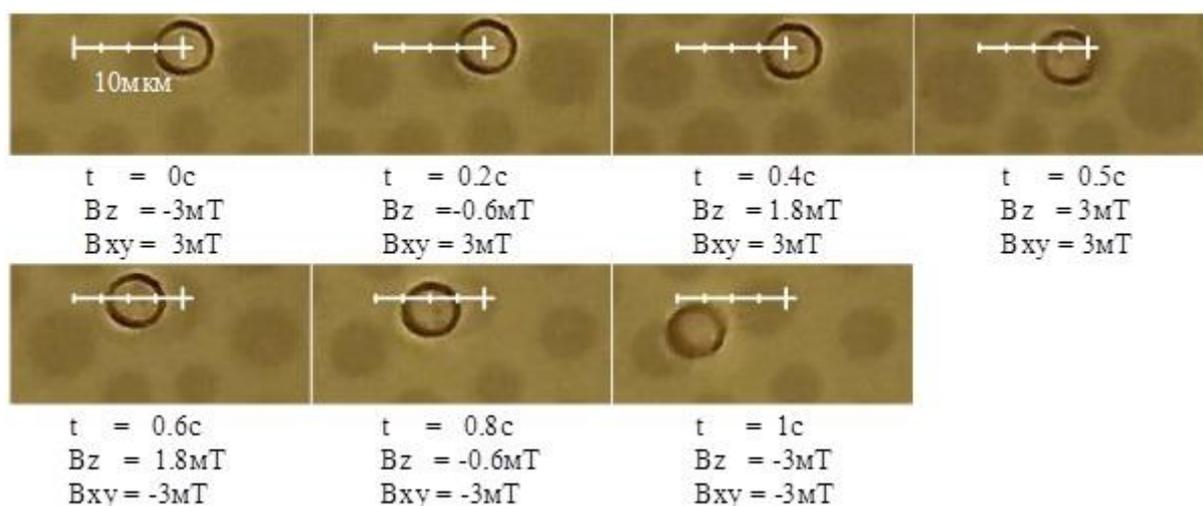


Рис. 6. Движение ММ клетки над решеткой ЦМД при частоте управляющего поля 1 Гц

На рисунке 6 видно, что при увеличении времени и изменении величин компонент управляющего магнитного поля ММ клетка сначала (до 0,5 секунд) находится на правой границе домена (так как латеральная компонента направлена вправо) и отодвигается с этой границей вправо, так как домен увеличивается в диаметре (согласно рисунку 3). Затем при $t=0,5$ с латеральная компонента поля скачком изменяет направление на противоположное (см. рисунок 4), то есть направлена влево, и клетка начинает перемещаться влево на левую границу этого же домена. При $t=1$ с латеральная компонента опять изменяет направление на противоположное (см. рис. 4), то есть направлена вправо, и ММ клетка скачком перемещается на правую границу ближайшего домена (в данном случае на соседний ряд вниз и влево).

Всего основных направлений в гексагональной ЦМД структуре три. Они соответствуют значениям угла α : 0, 60 и 120 градусов относительно оси x (см. рис. 2). В процессе эксперимента задавались различные значения угла α . Перемещение отдельных клеток происходило, в основном, вдоль вышеуказанных трёх кристаллографических осей. Нужный угол направления движения ММ клетки устанавливался через несколько периодов колебаний управляющего поля. Общее направление движения клеток, при этом, происходило соответственно заданному значению угла α за счёт перескоков клеток между основными направлениями. Определённую роль в этом играла также, неидеальность ЦМД структуры.

На рисунках 7 и 8 показаны траектории движения магнитомаркированных клеток при $\alpha = 45^\circ$ и $\alpha = 90^\circ$ соответственно. Траектории движения клеток выделены белыми линиями. Как видно из рисунков 7 и 8, движение клеток носит скачкообразный характер, при этом, в целом, соблюдается выбранное направление. Изменение направления движения на противоположное осуществлялось сдвигом на 180° фазы

сигнала, управляющего усилителем, питающим катушку, создающую вертикальное магнитное поле.

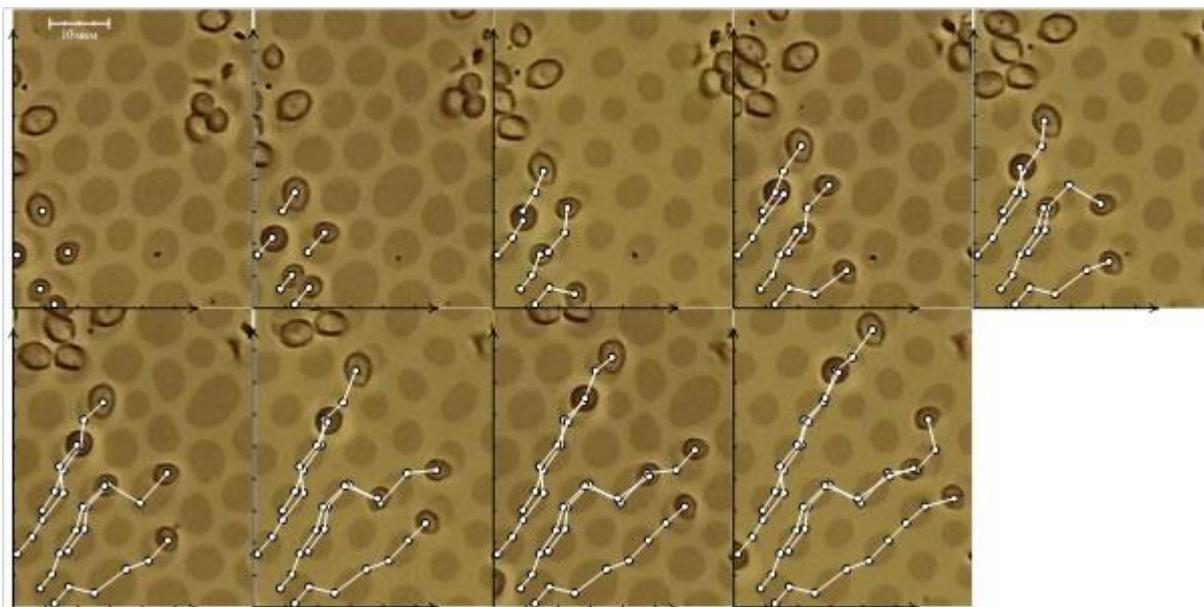


Рис. 7. Движение ММ клеток над решеткой ЦМД при $\alpha=45^\circ$

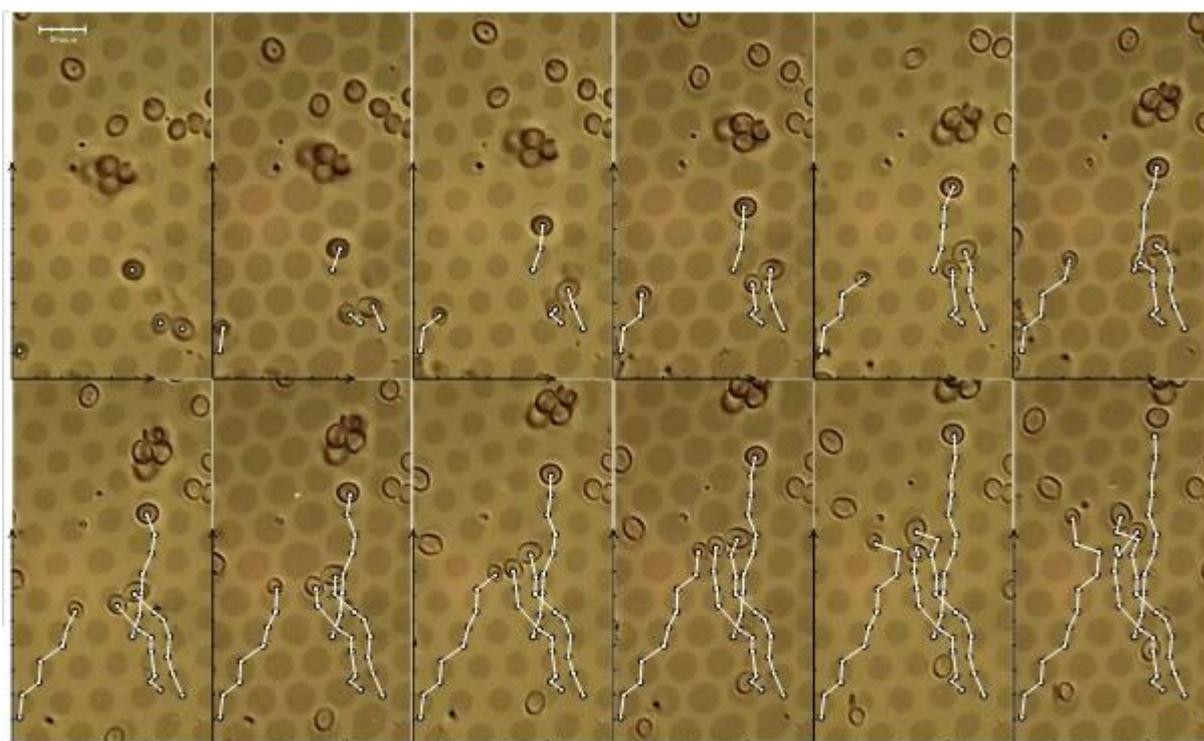


Рис. 8. Движение ММ клеток над решеткой ЦМД при $\alpha=90^\circ$

Экспериментальные наблюдения показывают, что, как и в случае транспортировки магнитомаркированных клеток над поверхностью феррит-гранатовой пленки с полосовой доменной структурой существует зависимость скорости движения от частоты приложенных полей, так как магнитомаркированные клетки переходят с одного домена на другой за один период изменения управляющего внешнего

магнитного поля. Но при этом, следует отметить, что на результирующую скорость движения оказывает влияние неодинаковость размеров ЦМД, осуществляющих перемещение клетки. Это особенно ярко выражено при движении в направлениях с α , отличающихся от 0 , 60 или 120 градусов.

Выводы. С помощью численного моделирования распределения магнитных полей и их градиентов над поверхностью феррит-гранатовой пленки, содержащей равновесную гексагональную решетку цилиндрических магнитных доменов, установлено, что при движении магнитных клеток над поверхностью такой пленки применим механизм "магнитного храповика", при этом, в отличие от такого же механизма, действующего при движении магнитных клеток над полосовой доменной структурой, возможно перемещение магнитомаркированной клетки вблизи поверхности феррит-гранатовой пленки в произвольном направлении, задаваемом комбинацией внешних управляющих полей. Экспериментально получено устойчивое движение магнитомаркированных клеток в направлениях, произвольно задаваемых в процессе проведения опыта.

Работа выполнена по теме государственного задания (номер госрегистрации 124012400345-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Scalable high-throughput microfluidic separation of magnetic microparticles / H. Gu, Y. Chen, A. Lüders, T. Bertrand, E. Hanedan, P. Nielaba, C. Bechinger, B.J. Nelson // *Device*. – 2024. – Vol. 2, No. 7. – P. 100403 (12 p.). – DOI: 10.1016/j.device.2024.100403.
2. Moerland C. P. Rotating magnetic particles for lab-on-chip applications – a comprehensive review / C. P. Moerland, L. J. van IJendoorn, M. W. J. Prins // *Lab Chip* – 2019. – Vol. 19. – P. 919–933. – DOI: 10.1039/c8lc01323c.
3. Фазовые переходы в жесткой доменной структуре феррит-гранатовой пленки / Ю.А. Сирюк, А.В. Безус, Е.Д. Бондарь, В.В. Кононенко // *Физика твердого тела*. – 2019. – Т. 61, № 7. – С. 1250–1257. – DOI: 10.21883/FTT.2019.07.47833.338.
4. Tierno P. Localized and delocalized motion of colloidal particles on a magnetic bubble lattice / P. Tierno, T.H. Jokansen, M. Fischer // *Physical Review Letters*. – 2007. – Vol. 99. – P. 038303 (4 p.). – DOI: 10.1103/PhysRevLett.99.038303.
5. Павлов В.Н. Использование магнитного храповика для перемещения магнитомаркированных клеток над полосовой доменной структурой / В.Н. Павлов, Ю.А. Легенький, С.В. Беспалова // *Вестник ДонНУ. Серия А: Естественные науки*. – 2024. – № 1. – С. 113–123. – DOI: 10.5281/zenodo.12532961. – EDN: WVWFWE.
6. Магнитофоретические свойства фетальных фибробластов человека, маркированных суперпарамагнитными наночастицами оксида железа, стабилизированными цитратом / В.В. Турчин, Ю.А. Легенький, [...], С.В. Беспалова, Э.Я. Фисталь // *Гены & Клетки*. – 2017. – Т. XII, № 1. – С. 47–53.
7. Влияние низкочастотного переменного магнитного поля на жизнеспособность магнитомаркированных клеток SACCHAROMYCES CEREVISIAE / С.В. Беспалова, Д.В. Кладько, Ю.А. Легенький и др. // *Актуальные вопросы биологической физики и химии*. – 2019. – Т. 4, № 3. – С. 335–339.

Поступила в редакцию 25.11.2024 г.

FEATURES OF CONTROL OF THE DIRECTION OF MOVEMENT OF MAGNETOMARKED CELLS OVER A LATTICE OF MAGNETIC BUBBLES

V. N. Pavlov, Y.A. Legenkiy, A. A. Gubarev, S. V. Bespalova

The numerical simulation method was used to study the distribution of the gradients of the magnetic stray fields over a ferrite-garnet film containing a hexagonal lattice of cylindrical magnetic domains under the application of a control magnetic field. The features of the motion of magnetically marked cells over the surface

of such a film were experimentally studied. It was found that the "magnetic ratchet" mechanism is applicable to the motion of magnetic cells over the surface of such a film, and, unlike the same mechanism acting during the motion of magnetic cells over a strip domain structure, it is possible to move a magnetically marked cell near the surface of the ferrite-garnet film in an arbitrary direction specified by a combination of external control fields. Stable motion of magnetically marked cells in an arbitrary direction was experimentally obtained.

Keywords: magnetically marked cells, alternating magnetic field, alternating meander, uniaxial ferrite-garnet film, lattice of cylindrical magnetic domains, modeling of magnetic field distribution.

Павлов Владимир Николаевич

ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, ДНР, РФ.

E-mail: v.russian@yandex.ru

ORCID: 0000-0001-6716-5553

Pavlov Vladimir Nikolaevich

Donetsk State University,
Donetsk, DPR, RF.

E-mail: v.russian@yandex.ru

ORCID: 0000-0001-6716-5553

Легенький Юрий Анатольевич

ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, ДНР, РФ.

E-mail: yu-legen@mail.ru

ORCID: 0009-0007-7571-8091

Legenkiy Yuri Anatolevich

Donetsk State University,
Donetsk, DPR, RF.

E-mail: yu-legen@mail.ru

ORCID: 0009-0007-7571-8091

Губарев Андрей Анатольевич

ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, ДНР, РФ.

ORCID: 0009-0008-1388-4753

Gubarev Andrey Anatolievich

Donetsk State University,
Donetsk, DPR, RF.

ORCID: 0009-0008-1388-4753

Беспалова Светлана Владимировна

доктор физико-математических наук, профессор;

ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, ДНР, РФ.

Bespalova Svetlana Vladimirovna

Doctor of Physico-Mathematical Sciences, Professor;

Donetsk State University,
Donetsk, DPR, RF.

АТИПИЧНЫЙ МОРФОГЕНЕЗ ФИТОИНДИКАТОРОВ В ЭКОЛОГИЧЕСКОМ МОНИТОРИНГЕ ДОНЕЦКА

© 2024. А. И. Сафонов

В работе приведены и численно проанализированы примеры встречаемости (регистрации) тератных форм у видов растений, проявляющих индикаторную структурную пластичность в зависимости от уровня антропогенного воздействия на природные системы. Скрининг был осуществлён в 2023 и 2024 годы. – в периоды существенной трансформации придорожных экотопов Донецка, что являлось возможностью частой регистрации индикаторных видов, а также высокого уровня структурного полиморфизма, выходящего по своим диапазонам значений за пределы ожидаемой нормы. Предоставлены сведения о строении цветков, соцветий и особенностях архитектоники в общем габитусе для натурализованных в Донбассе видов сорно-рудеральной фракции флоры: *Verbascum lychnitis* L. и *Erigeron canadensis* L. Индикаторно значимыми показателями тератоморфности являются численно подтвержденные повторения, превышающие порог 5 % от общего ценопопуляционного пула диагностических признаков. Отмеченные изменения описаны по визуальным моделям, формулам и диаграммам цветков.

Ключевые слова: тератология, фитопатология, экологический мониторинг, структурная ботаника, строение цветка, фитоиндикация, Донбасс, антропогенная нагрузка.

Введение. Системы и программы индикационного назначения по оценке состояния природных и природно-техногенных экотопов являются неотъемлемой частью целевой эксплуатации человеком естественных геокомплексов [1, 2], организации экологического мониторинга с помощью растений [3, 4]. Безусловно, в основе информационного отклика на факторы внешней среды лежит генетическая предрасположенность тест-систем [5], что используется для функционального зонирования, например, урбанизированных ландшафтов [6], а также может быть частью фундаментальных разработок по толерантной консервативности биосистем [7]. На таких примерах структурная пластичность растений в сравнительном аспекте «норма – патология» рассматривается в разделах тератологии [8, 9], что представляет собой в частных случаях прикладную задачу (диагностики, оптимизации), а при обобщении полученных данных – базовую теорию изменчивости организмов в условиях стремительно меняющейся среды.

Цель работы – определить численные закономерности проявления атипичного морфогенеза растений в локальных экосистемах города Донецка на примере типичных натурализованных видов *Verbascum lychnitis* L. и *Erigeron canadensis* L. по общему габитусу и архитектонике, строению их цветков и соцветий.

Материал и методика исследования. В качестве опорной и хрестоматийной разработки по тератологии растений рассматривали монографическую работу [10] с некоторыми дополнениями на современном этапе проведения ботанико-структурных изысканий [11, 12] и целевых работ по фитотератологии в условиях промышленно развитой среды [13, 14]. Экотопы Донецка на сегодня являются частью общей мониторинговой сети Донбасса [15] и объектами исследования коллектива кафедры ботаники и экологии Донецкого государственного университета [16, 17].

Условия геохимического контраста [18, 19] и открытого токсикологического эксперимента [20, 21] формируют возможность целевой идентификации факторов стресса [22, 23], что важно для организации таких исследований в урбанизированных

ландшафтах Донбасса [24–26] с учетом существующего опыта на сопредельных территориях в Центральном Черноземье [27, 28].

В реализуемой работе мониторинговой точкой – учетной площадкой – является локалитет с количеством особей 1-2-летних травянистых растений не менее 20 шт. (рис. 1), чтобы иметь возможность провести достоверный статистический учет количественных признаков и частоты встречаемости диагностируемых характеристик. По результатам анализа ценопопуляций *Verbascum lychnitis* L. было выявлено 38 таких пробных площадок, а для *Erigeron canadensis* L. – 32 в г. Донецке в 2023 и 2024 гг. Также зафиксировано более 100 случаев единичных локалитетов тест-видов.



Рис. 1. Пример модельной пробной площадки для фитоиндикационного мониторинга по атипичному морфогенезу с использованием *Verbascum lychnitis* L. (буль. Шахтостроителей, г. Донецк, 2024 г.)

Визуализация данных по структурному морфогенезу индикаторных видов растений [29] основывается на сравнительных критериях численной и стереометрической нормы растений в квазиприродных экосистемах по отношению к морфологии фокусных признаков в условиях антропогенных трансформаций [30]. Целевой проект на примере ценопопуляций одуванчика лекарственного в экотопах города Донецка был реализован в 2024 году [31].

По признакам структурной организации растений были взяты за основу обзорные работы [32] и частные примеры, опубликованные ранее [13, 14]. Основной метод идентификации атипичного морфогенеза реализован как морфологическая экспресс-диагностика витальных объектов – прижизненное наблюдение без изъятия из природной среды.

Анализ результатов. Предполагаемая структурная разнокачественность индикаторных видов растений в условиях антропогенных трансформаций подтвердилась в результате целевых сборов *Verbascum lychnitis* L. и *Erigeron canadensis* L. в 2023 и 2024 годах. Вывести дробный морфологический учет позволили сборы данных не менее 400 линейных характеристик в каждой учётной площадке. Поскольку в данном случае были использованы субпопуляционные структуры, которые спонтанно были сформированы в Донецке (а не в результате целевого распространения, как метода активного мониторинга, реализуемого на примере других видов астровых, мятликовых, капустных, а также отдельных видов мохообразных в условиях мониторинговой сети Центрального Донбасса), то провести доказательную базу «индикатор – индикат» представляется возможным только в качественном описании,

для выявления опорных признаков и дальнейшей дифференциации при выполнении узколокальных задач мониторинга. Результаты антологического (по структуре цветка) и габитуального анализа *V. lychnitis* представлены на рисунках 2–4: по визуальным моделям проведено ограничение самыми типичными морфологическими показателями.

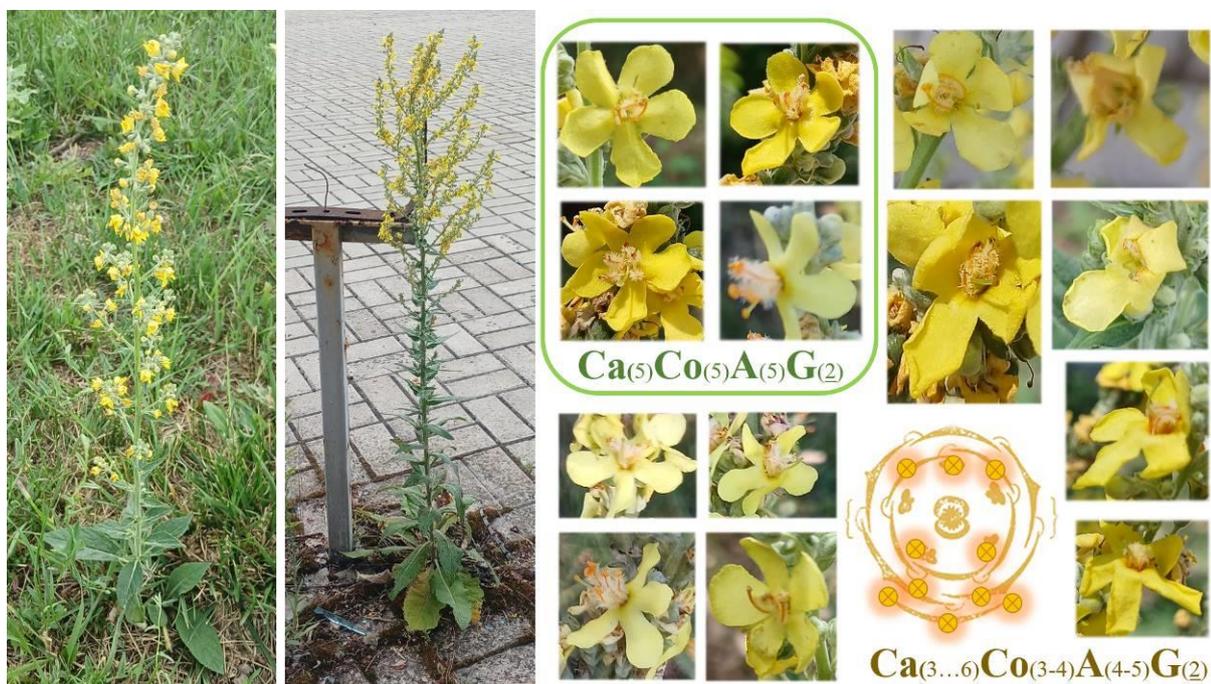


Рис. 2. Габитуальный полиморфизм *Verbascum lychnitis* L., строение цветка в норме и патологии (идентификация по формулам, диаграмме с локусами тератогенеза, и внешнему виду цветка)



Рис. 3. Двух-трех-полицентричные модели побегообразования *Verbascum lychnitis* L., питизация строения цветка в градиенте антропогенной нагрузки (цветовая шкала зелёного, оранжевого и красного маркера)



Рис. 4. Единичные примеры анализа соцветий *Verbascum lychnitis* L., питизация строения цветка по матрикальности в соцветии одной особи (шкала зелёного, жёлтого и оранжевого и красного маркера)

Установлено, что в местах непосредственного импакта объектов техногенной инфраструктуры – металлургического комплекса, например, характерны следующие тератные варианты для территории Донецкой агломерации:

- 1) фасциации стебля, а также в системе ветвления общего соцветия (до 7–10 %);
- 2) скученность побегов, дистопия (до 9–12 %) регистрируемых особей;
- 3) асимметрия формирования соцветия как следствие нарушения роста механических тканей стебля (до 8 %) в условиях антропогенных трансформаций;
- 4) скученность междоузлий отдельных частей побега (до 8–10 %);
- 5) дихотомия побега от корневой шейки как следствие схизокотилии при прорастании семенного материала в первом поколении проведения активного экологического мониторинга из общей точки сбора элементов диссеминации (до 6 % регистрируемых особей), если сбор дикорастущих экземпляров – более 8 %.

Это признаки, диагностируемые в полевых условиях при экспресс-диагностике среды, имеют схожие результаты, полученные для всей мониторинговой сети в Центральном Донбассе [33].

Отдельного внимания заслуживает явление пролификации соцветий в условиях загрязнения почв тяжелыми металлами, что, по-видимому, является следствием двойного воздействия при ингибировании верхушечных меристем и стимулировании ростовых процессов при высокой минерализации ризоэдафосферы. Однако такое явление не отражается в статистической достоверности (на ценопопуляционном уровне), поэтому в общую систему мониторинга пока не было включено по причине отсутствия устойчивых закономерностей своего проявления.

Анализ строения цветка был организован по определению закономерных преобразований в конкретных локализациях изменений: в кругах венчика, строении андроеца, гинецея, при установлении явления дистопии, полимеризации и олигомеризации частей цветка, также если наблюдалась пролификация одного цветка в

другой на верхушечных почках цветоноса. Эти закономерности изображены на соответствующих рисунках 2–4.

В рассматриваемых результатах численных значений структур цветка отмечена тенденция общей олигомеризации частей (син-тератогенных проявлений) в результате срастания отдельных элементов между собой. Наиболее общим способом это отражается в количественных показателях формулы цветка *V. lychnitis* (рис. 2) – в сравнении нормы и патологических проявлений.

Визуальная модель *E. canadensis* по габитуальным отличиям впервые была получена на уровне региона для тератологического анализа (рис. 5).



Рис. 5. Габитуальная разнокачественность *Erigeron canadensis* L. в экотопах Донецка: по наличию нижней формации листовых пластинок, общего размера в архитектонике и тератности цветков

Крайние позиции в строении по внешнему виду *E. canadensis* и локализациях тератных проявлений в цветке (рис. 5) свидетельствуют о наличии морфологической разницы, что может быть обусловлено с точки зрения стратегий выживания конкретных особей в сложных условиях в большей степени за базовые ресурсы (в первую очередь фактор увлажнения) в условиях селитебной застройки, урбанизации и факторов техногенеза. Градация может прослеживаться в условиях заселения мест с минимальным субстратным ресурсом (линии застроек, в трещинах дорожных коммуникаций, тротуарных плиток и пр.).

В условиях экстремумов стрессового фактора особи редуцируют прикорневую розетку листьев, – весь запас синтезированных в процессе весенне-летней вегетации элементов переходит для поддержания эксплерентной стратегии и продукции большого количества семенного материала. Аттаригирующими центрами в таком случае выступают плоды. Всхожесть семенного материала тем не менее сохраняется на уровне не менее 98 %, что указывает на высокую генеративную толерантность вида в условиях урбанизированной среды. В цветке (см. диаграммы на рис. 5) наиболее уязвимы наружный круг околоцветника и в особо напряженных случаях выпадает 1–2 элемента андроцея путем срастания пыльников или редукции тычиночных нитей.

Выводы.

1. На примере *Verbascum lychnitis* L. и *Erigeron canadensis* L. в условиях Донецкой агломерации рассмотрено и доказано большее участие тератных форм при реализации системы выживания видов при разной антропогенной нагрузке.

2. Территориальное совмещение уровня селитебных воздействий с факторами техногенеза и(или) иных причин загрязнений и трансформации являются причиной формирования большего количества патологических форм, что рассмотрено на примере габитуса тест-видов, атипичного морфогенеза соцветий, деталей и общего строения цветков у представителей сорно-рудеральной фракции региональной флоры.

3. Установленные тератные преобразования являются следствием повышенного и неравномерно распределенного фактора антропогенеза, требует детализации при химико-аналитическом контроле для рассмотренных экотопов. Высокие уровни тератогенеза, диагностируемые экспресс-методом витальной экспертизы, являются прямым индикатором локальных нарушений в балансовых процессах жизнедеятельности и сигналом для проведения обязательного экологического расследования на местности с установлением причин таких состояний и нарушений.

Исследование выполнено в рамках молодежной лаборатории «Диагностика и механизмы адаптации природных и антропогенно-трансформированных экосистем Донбасса» (номер госрегистрации 124051400023-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Биоиндикация в технологиях, проектах, решениях, как сигнальная система биосферы / Д.А. Маркелов, Н. Я. Минеева, А. П. Акользин [и др.] // Проблемы региональной экологии. – 2022. – № 2. – С. 49–54. – DOI: 10.24412/1728-323X-2022-2-49-54. – EDN: JGNNSB.
2. Биомониторинг тератологический: концепция, проекты, фотобанк / Д.А. Маркелов, А.В. Маркелов, Н.Я. Минеева [и др.] // Проблемы региональной экологии. – 2019. – № 5. – С. 53–58. – DOI: 10.24411/1728-323X-2019-17053. – EDN: CMWEJI.
3. Khondhodjaeva N.B., Ismillaeva K.B., Ruzimbayeva N.T.K. Bioindication and its importance in the conducting of ecological monitoring // European Science. – 2018. – No. 4(36). – P. 68–70. – EDN: XNFJSH.
4. Environmental pollution assessment using tree species indication / T.U. Rakhimov, R.A. Eshonkulov, I.N. Yusupov, Sh.E. Chorshanbiev // Вестник науки и образования. – 2021. – No. 9-2(112). – P. 8–12. – EDN: ZVLPWU.
5. Баранов С.Г. Соотношение генотип-фенотип, определяемое геометрической морфометрией // Journal of Bioinformatics and Genomics. – 2023. – № 2(20). – DOI: 10.18454/jbg.2023.20.2.003. – EDN: KXRNZD.
6. Ecotoxicity of dust from different functional zones of Moscow / O.V. Nikolaeva, S.A. Kulachkova, A.A. Astaykina [et al.] // Eurasian Soil Science. – 2024. – Vol. 57, No. 2. – P. 337–348. – DOI: 10.1134/S1064229323602779. – EDN: WIPNSE.
7. Zakharov V.M., Trofimov I.E. Homeostatic mechanisms of biological systems: prolegomena // Biology Bulletin. – 2023. – Vol. 50, No. S1. – P. S1–S6. – DOI: 10.1134/s1062359023601192. – EDN: JHXMBS.
8. Buchner L., Eisen A.K., Jochner-Oette S. Effects of ash dieback on leaf physiology and leaf morphology of *Fraxinus excelsior* L // Trees. – 2024. – DOI: 10.1007/s00468-024-02546-1. – EDN: OIMNRL.
9. Ильминских Н.Г., Красноперова С.А. Тератоморфы сосудистых растений в спонтанной флоре арктических и субарктических районов Тюменской области // Ученые записки Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского. Биология. Химия. – 2022. – Т. 8, № 4. – С. 72–81. – EDN: FXUEZM.
10. Тератогенез растений на юго-востоке Украины / А.З. Глухов, А.И. Хархота, А.С. Назаренко, А.Ф. Лиханов. – Донецк: Донецкий ботанический сад, 2005. – 179 с.
11. Glukhov A.Z. Adaptive mechanisms in plants under conditions of anthropogenic transformation of the environment // Science. Education. Practice. – Delhi: Scientific publishing house Infinity, 2024. – P. 108–115. – DOI: 10.34660/INF.2024.63.35.069. – EDN: AZWMYE.
12. Glukhov A.Z. Phytomonitoring concept for anthropogenically disturbed regions // Scientific research of the SCO countries: synergy and integration. – Beijing. – P. 96-104. – DOI: 10.34660/INF.2024.87.72.160. – EDN: WLKXRD.

13. Сафонов А.И. Тератогенез растений-индикаторов промышленного Донбасса // Разнообразие растительного мира. – 2019. – № 1(1). – С. 4-16. – DOI: 10.22281/2686-9713-2019-1-4-16. – EDN: IJNXJE.
14. Сафонов А.И. Аномалии эмбриональных структур растений-индикаторов Донбасса // Разнообразие растительного мира. – 2022. – № 3(14). – С. 5-18. – DOI: 10.22281/2686-9713-2022-3-5-18. – EDN: GQUFYH.
15. Safonov A., Glukhov A. Ecological phytomonitoring in Donbass using geoinformational analysis // BIO Web of Conferences. – 2021. – Vol. 31. – P. 00020. – DOI: 10.1051/bioconf/20213100020. – EDN: XYLEQZ.
16. Калинина А.В. Изменчивость морфометрических параметров *Oenothera depressa* Greene в ценопопуляциях трансформированных экотопов г. Макеевки // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. – 2022. – № 3–4. – С. 16–20. – EDN: DEKIUI.
17. Мирненко Н.С. Тератоморфы пыльцевых зёрен *Ambrosia artemisiifolia* L. селитебных территорий г. Донецка // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. – 2017. – № 1-2. – С. 26–31. – EDN: YPPVQU.
18. Ермаков В.В., Тютиков С.Ф., Сафонов В.А. Биогеохимическая индикация микроэлементозов. – Москва: РАН, 2018. – 386 с. – ISBN 978-5-906906-91-5. – EDN: YNHZUT.
19. Ермаков В.В. Современное развитие биогеохимических идей В.И. Вернадского // Геохимия. – 2023. – Т. 68, № 10. – С. 995–1008. – DOI: 10.31857/S0016752523100047. – EDN: YHRINA.
20. Колесников С.И. Сравнительная оценка экотоксичности химических элементов // Почвы и окружающая среда. – Новосибирск: Институт почвоведения и агрохимии Сибирского отделения Российской академии наук, 2023. – С. 635–637. – EDN: HBTZNV.
21. Фрунзе О.В. Сорбционная способность декоративных травянистых растений в условиях загрязнения почвы ионами хрома // Экосистемы. – 2023. – № 33. – С. 152–159. – EDN: DMWIJH.
22. Korniyenko V.O., Kalaev V.N. Impact of natural climate factors on mechanical stability and failure rate in silver birch trees in the city of Donetsk // Contemporary Problems of Ecology. – 2022. – Vol. 15, No. 7. – P. 806-816. – DOI: 10.1134/s1995425522070150. – EDN: EUVZMY.
23. Калинина А.В., Жуков С.П. Терриконы Донбасса как объект экологического туризма // Экологические проблемы использования горных лесов. – Краснодар: Кубанский государственный университет, 2023. – С. 204–208. – EDN: UBEYUX.
24. Корниенко В.О. Ретроспективный анализ антропогенного загрязнения города Донецка. Вибрационно-акустическое шумление // Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки. – 2024. – № 1. – С. 93–100. – DOI: 10.5281/zenodo.12532574. – EDN: TSWEOI.
25. Корниенко В.О., Калаев В.Н. Жизнеспособность дуба черешчатого в условиях города Донецка // Сибирский лесной журнал. – 2024. – № 4. – С. 95–106. – DOI: 10.15372/SJFS20240409. – EDN: SPLUNB.
26. Гермонова Е.А. Геоинформационная визуализация данных по атипичному морфогенезу растений экотопов Донбасса // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. – 2023. – № 1–2. – С. 13–22. – EDN: QECLTU.
27. Урбозкодиагностика промышленных городов Центрального Черноземья / С.А. Куролап, О.В. Клепиков, Т.И. Прожорина [и др.]. – Воронеж: Цифровая полиграфия, 2022. – 255 с. – ISBN 978-5-907669-06-2. – EDN: HEQQGA.
28. Remote monitoring of factors determining the environmental safety of urban areas / S. Yeprintsev, S. Kurolap, O. Klepikov, P. Vinogradov // E3S Web of Conferences. – Vol. 389. EDP Sciences, 2023. – P. 03030. – DOI 10.1051/e3sconf/202338903030. – EDN: WPFKSG.
29. Сафонов А.И. Пространственные модели цветков в градиенте антропогенной нагрузки // Донецкие чтения 2023: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности. – Том 3: Биологические и медицинские науки, экология. – Донецк: Донецкий государственный университет, 2023. – С. 121–123. – EDN: EELESC.
30. Safonov A. Assessing landscape disturbance in Donbass using phytomonitoring data // BIO Web of Conferences. – 2024. – Vol. 126. – P. 01031. – DOI: 10.1051/bioconf/202412601031. – EDN: EMSANF.
31. Сафонов А.И., Калинина Ю.С., Палагута А.П. Тератогенные эффекты как индикаторные свойства цветковых растений урбанизированных территорий Донецкой агломерации // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. – 2024. – № 2. – С. 20–30. – DOI: 10.5281/zenodo.13949289. – EDN: CZPYKY.
32. Цаценко Л.В., Дмитрова Е.С. Явление фасциации – феномен в развитии у растений // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. – 2023. – № 190. – С. 117–127. – DOI: 10.21515/1990-4665-190-015. – EDN: FASZNX.

33. Сафонов А.И. Тератогенез цветков и соцветий в индикации антропогенной нагрузки // Вестник Северо-Казахстанского университета им. М. Козыбаева. – 2024. – № 4(630). – С. 30–39.

Поступила в редакцию 14.11.2024 г.

ATYPICAL MORPHOGENESIS OF PHYTOINDICATORS IN THE ENVIRONMENTAL MONITORING OF DONETSK

A. I. Safonov

The paper presents and numerically analyzes examples of the occurrence (registration) of terate forms in plant species exhibiting indicator structural plasticity depending on the level of anthropogenic impact on natural systems. Screening was carried out in 2023 and 2024. – during periods of significant transformation of the roadside ecotopes of Donetsk, which was the possibility of frequent registration of indicator species, as well as a high level of structural polymorphism, exceeding the expected norm in its ranges of values. Information is provided on the structure of flowers, inflorescences and features of architectonics in the general habitus for species of the weed-ruderal fraction of flora naturalized in Donbass: *Verbascum lychnitis* L. and *Erigeron canadensis* L. Indicator-significant indicators of teratomorphism are numerically confirmed repetitions exceeding the threshold of 5 % of the total cenopopulation pool of diagnostic signs. The noted changes are described by visual models, formulas and diagrams of flowers.

Keywords: teratology, phytopathology, environmental monitoring, structural botany, flower structure, phytoindication, Donbass, anthropogenic load.

Сафонов Андрей Иванович

кандидат биологических наук, доцент;
заведующий кафедрой ботаники и экологии
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: andrey_safonov@mail.ru
ORCID : 0000-0002-9701-8711
AuthorID : 957581

Safonov Andrey

candidate of biological sciences, docent;
head of the department of Botany and Ecology,
Donetsk State University, Donetsk, DPR, RF.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ БИОТИНА В КОМПЕНСАЦИИ НАРУШЕНИЙ СОКРАТИТЕЛЬНОЙ ФУНКЦИИ СКЕЛЕТНОЙ МЫШЦЫ БЫСТРОГО ТИПА В ЭКСПЕРИМЕНТАХ НА КРЫСАХ

© 2024. В. В. Труш, В. И. Соболев

На половозрелых молодых крысах-самках с помощью электрофизиологических методов изучена эффективность биотина (B_7 , 0,4 мг/кг/сутки, ежедневно, перорально) в компенсации нарушений сократительной функции скелетной мышцы быстрого типа (*m. tibialis anterior*), вызванных введением дексаметазона (ДМ, 0,25 мг/кг, 1 раз в 2 суток, внутривнутрино). Препараты животным опытных групп вводили на протяжении 10 (10ДМ-, 10 B_7 - и 10ДМ+ B_7 -группы), 30 (30ДМ-, 30 B_7 - и 30ДМ+ B_7 -группы) и 60 (60ДМ-, 60 B_7 - и 60ДМ+ B_7 -группы) дней.

Введение B_7 в комплексе с ДМ предотвратило типичные для ДМ-групп повышенную утомляемость мышцы и сниженную ее способность к восстановлению после утомления, уменьшение амплитуды и скорости укорочения при одиночных сокращениях, внешней работы мышцы и абсолютной силы тетанического сокращения. Вместе с тем, для животных 30ДМ+ B_7 - и 60ДМ+ B_7 -групп было характерно типичное как для 30ДМ- и 60ДМ-, так и для 30 B_7 - и 60 B_7 -групп появление функциональных признаков сдвига гистохимического профиля мышцы в окислительную сторону ($p < 0,05$ относительно контроля): уменьшение скорости расслабления (на 26–22 %), при одиночном сокращении, скорости тетанического сокращения (на 26–32 %), степени посттетанической потенциации (на 27–28 %), а также увеличение времени полурасслабления после тетануса (на 43–45 %) и соотношения между амплитудой тетануса и одиночного сокращения (до соотношения 4,5–4,6 : 1 против соотношения 3,6 : 1 у контроля). В то же время, в ДМ+ B_7 -группах ухудшение временных параметров одиночного и тетанического сокращений мышцы имело место на фоне нормальных ее массы, количества активируемых ДЕ и амплитуды одиночных сокращений, тогда как в ДМ-группах оно сочеталось со сниженными относительно контроля значениями этих параметров.

Биотин может рассматриваться как одно из средств для ослабления тяжести неврологических и мышечных расстройств, вызванных длительным введением терапевтических доз глюкокортикоидов.

Ключевые слова: скелетная мышца, дексаметазон, ятрогенный гиперкортицизм, стероидная миопатия, биотин, крысы.

Введение. Несмотря на достаточно хорошую изученность клиники гиперкортицизма, многие аспекты глюкокортикоид-индуцированной миопатии и тем более способы ее компенсации остаются нерешенными.

В качестве рабочей гипотезы в настоящей работе было высказано предположение относительно возможной эффективности относительно безвредного для животного организма витамина B_7 (биотин) в компенсации сократительных нарушений в скелетной мышце (СМ) при стероидной миопатии. Выбор именно биотина был обусловлен следующими установленными его эффектами.

Во-первых, известно, что глюкокортикоиды (ГК) в терапевтических дозах ослабляют секрецию инсулина поджелудочной железой и экспрессию инсулиновых рецепторов в периферических тканях, в том числе скелетных мышечных волокнах (МВ) [1, 2], тогда как биотин стимулирует продукцию инсулина и повышает чувствительность периферических тканей к нему [3, 4].

Во-вторых, в исследованиях некоторых авторов выявлены позитивные эффекты биотина на нервно-мышечный аппарат. В частности, доказано наличие биотинзависимой ацетил-КоА-карбоксилазы в цитозоле скелетных МВ и участие

биотина в регуляции метаболизма глюкозы, аминокислот, свободных жирных кислот и липидов в них [5]. Выявлена способность биотина улучшать биогенез митохондрий, повышать активность митохондриальных комплексов I и II в СМ, уменьшать окислительный стресс в МВ [6].

В связи с этим целью настоящей работы явилось изучение в экспериментах на крысах эффективности терапевтических доз биотина (B_7 , 0,4 мг/кг/сутки) для компенсации негативных эффектов дексаметазона (ДМ, 0,25 мг/кг/ 1 раз в 2-е суток), вводимого на протяжении от 10 до 60 дней, на сократительную функцию скелетной мышцы смешанного типа с преимущественным преобладанием гликолитических волокон (*m. tibial anterior*).

Методика. Все эксперименты выполнены в соответствии с директивой Европейского совета (The European Council Directive 86/609/ЕЕС) по соблюдению этических принципов в работе с лабораторными животными и «Руководством по проведению доклинических исследований лекарственных средств» [7]. Эксперименты проводились на половозрелых крысах-самках (исходная масса тела – 195–205 г, виварий Республиканского лабораторного центра санитарно-эпидемиологической службы, г. Донецк), разделенных на 4 группы: контрольную ($n=10$), I опытную ($n=30$, получали дексаметазон, ДМ-группа), II опытную ($n=30$, получали дексаметазон в комплексе с биотином, ДМ+ B_7 -группа) и III опытную ($n=30$, получали биотин, B_7 -группа). Дексаметазон («KRKA», Словения) вводили 1 раз в 2-е суток, внутривентриально в дозе 0,25 мг/кг. Биотин (торговая марка «Медиобиотин» производства фирмы ГмбХ, Германия) вводили в дозе 0,4 мг/кг, ежесуточно, в водном растворе, перорально. Препараты вводили на протяжении 10, 30 и 60 дней. Соответственно животные каждой опытной группы были в последующем разделены на 3 подгруппы в зависимости от количества дней введения препаратов: 10ДМ-, 30ДМ- и 60ДМ-, 10ДМ+ B_7 -, 30ДМ+ B_7 - и 60ДМ+ B_7 -, 10 B_7 -, 30 B_7 - и 60 B_7 -группы. Дозы препаратов для крыс рассчитывали, исходя из умеренных терапевтических их доз для человека (2,5–5 мг/сутки для биотина и 4 мг/сутки для дексаметазона), используя тактику межвидового переноса доз с применением коэффициентов, учитывающих различия в удельной площади поверхности тела, определяющей уровень основного обмена [8].

По окончании периода введения препаратов на наркотизированных животных (тиопентал натрия, 100 мг/кг, внутривентриально) с помощью метода электромиографии и миографии изучали некоторые параметры сократительной функции *m. tibial anterior* в условиях вызванного ее возбуждения и сокращения, которое индуцировали путем раздражения сверхпороговым электрическим током малоберцового нерва при разных режимах его стимуляции с использованием методических подходов, описанных в более ранней нашей работе [9]. В частности, для регистрации сократительных параметров использовали экспериментальную установку, включающую 3 канала: канал электростимулятора (для электрического раздражения малоберцового нерва), электромиографический (для регистрации М-ответов при определении количества активируемых двигательных единиц мышцы) и эргографический (для регистрации механических ответов мышцы).

Канал электростимулятора представлен собственно электростимулятором (построен на основе функционального генератора ICL8038CCDP), оптронной гальванической развязкой и биполярными игольчатыми стальными электродами с межэлектродным расстоянием 1 мм. Электромиографический канал включал отводящие биполярные игольчатые стальные электроды (с межэлектродным расстоянием 1 мм) и электромиографический биоусилитель (на основе измерительного усилителя INA118). Эргометрический канал включал датчик

перемещения (потенциометрический датчик ПТП-1), включенный в измерительный мост Уинстона, и усилитель тока ($k_{\text{усил.}} = 10$).

Все каналы были связаны с регистрирующим устройством – запоминающим цифровым осциллографом Tektronix (TDS2004C).

У наркотизированного животного в области бедра препаровали малоберцовый нерв и на расстоянии 1 см проксимальнее коленного сустава подводили под него раздражающие электроды, в среднюю часть передней большеберцовой мышцы вводили отводящие игольчатые электроды, стопу задней лапки животного крепили зажимом, после чего на уровне большого пальца затягивали лигатуру, соединенную с потенциометрическим датчиком (датчик перемещения).

В процессе острого опыта на разных этапах эксперимента проводили регистрацию определенных электрофизиологических, сократительных и эргометрических параметров сокращения *m. tibialis anterior* при разных режимах ее непрямой электрической стимуляции с применением следующих методических подходов.

Определение количества активируемых ДЕ мышцы. Малоберцовый нерв раздражали в течение 4 с электрическими импульсами постепенно увеличивающегося напряжения (от 0,01 до 2 В) с частотой 10 имп/с. На основании записей М-ответов рассчитывали процентное изменение амплитуды максимального М-ответа относительно амплитуды минимального, по которому судили о приблизительном количестве активируемых ДЕ мышцы (методика Galea V. [10]). Количество активируемых ДЕ определяли дважды: до и после выполнения утомляющей работы мышцей.

Регистрация одиночных сокращений мышцы. Для индукции одиночных сокращений мышцы на малоберцовый нерв наносили сверхпороговые электрические стимулы с частотой 4 имп/с (длительность 150 мкс каждый и сила тока 500 мкА). При сокращениях мышца поднимала груз массой 20 г. На основании полученных записей определяли параметры одиночного сокращения мышцы: амплитуду, латентный период, скорость укорочения и расслабления. Параметры одиночных мышечных сокращений оценивали дважды: до и после выполнения мышцей утомляющей работы.

Регистрация 6-секундных тетанических сокращений мышцы, оценка амплитудных и временных параметров тетанического сокращения, степени посттетанической потенциации. С целью оценки некоторых параметров тетанического сокращения мышцы на малоберцовый нерв в течение 6 с наносили серию импульсов с плавно нарастающей частотой от 4 до 70 имп/с (длительность импульса составляла 100 мкс, сила тока 1000 мкА). Сокращения мышцы при этом записывались дважды: с внешней нагрузкой 20 г и 70 г.

На основании полученных записей определяли максимально достижимую амплитуду тетануса и скорость его развития, а также время полурасслабления мышцы после тетануса. Кроме того, оценивали амплитуды одиночного сокращения до и после развития тетануса, и по их процентному изменению судили о степени посттетанической потенциации.

Моделирование утомляющей работы мышцы, определение ее эргометрических параметров. Утомляющую работу моделировали путем сокращения мышцы в режиме высокочастотного тетануса (70 имп/с, длительность импульсов 0,5 мс и сила тока 1000 мкА) с большой внешней нагрузкой (70 г) до почти полного расслабления мышцы на фоне продолжающейся стимуляции нервно-мышечного аппарата. Работа мышцы до полного утомления продолжалась на протяжении 50–80 с.

На основании полученных записей определяли максимально достижимую амплитуду тетануса и время ее достижения, а также продолжительность удержания амплитуды сокращения на максимально возможном уровне (период максимальной работоспособности) и до момента ее снижения на 50 % относительно максимальной на фоне продолжающейся

электрической стимуляции малоберцового нерва (период субмаксимальной работоспособности). На основании амплитуды тетануса и величины внешней нагрузки рассчитывали внешнюю работу мышцы, а, учитывая максимальную амплитуду тетануса и время ее достижения, – скорость сокращения. На основании скорости сокращения мышцы и величины внешней нагрузки определяли абсолютную силу сокращения.

По окончании острого опыта в условиях глубокого наркоза проводили эвтаназию животных путем введения летальной дозы (300 мг/кг) тиопентала натрия.

Статистическую значимость различий между средними арифметическими величинами сравниваемых групп (при условии сохранения нормального закона распределения, W-тест Шапиро-Уилка) определяли при заданном уровне значимости $p < 0,05$ с помощью двухвыборочного t-теста Стьюдента для выборок с различными дисперсиями и F-статистики.

Результаты и обсуждение. *Влияние изолированного и комплексного с биотином введения дексаметазона на эргометрические параметры m. tibialis anterior.* Изолированное введение ДМ вызывало развитие расстройств сократительной функции мышцы, особенно выраженных спустя 30 дней применения препарата (рис. 1). Так, уже спустя первые 10 дней введения ДМ наблюдалось ухудшение параметров одиночного сокращения мышцы ($p < 0,05$ относительно контроля): уменьшение амплитуды (на 24 %, рис. 1, А), скорости укорочения (на 49 %, рис. 1, Б) и расслабления (на 33 %, рис. 1, В). Эти изменения были типичны и для 30ДМ-группы, а спустя 2-месячный период введения ДМ, несмотря на то, что амплитуда одиночных сокращений нормализовалась, скорость укорочения и расслабления оставались сниженными (на 30 % и 29 %, $p < 0,05$ относительно контроля).

Ухудшение параметров тетанического сокращения мышцы было отмечено только спустя 30 дней введения ДМ при работе мышцы с большой нагрузкой (70 г). У животных 30ДМ-группы отмечалось уменьшение ($p < 0,05$ относительно контроля) амплитуды (на 32 %) и скорости развития (на 39 %) тетануса (рис. 1Г, Д), внешней работы мышцы (на 34 %, рис. 1Е) и абсолютной силы тетанического ее сокращения (на 64 %, рис. 1, Ж). По окончании 2-месячного периода применения ДМ амплитуда, скорость тетанического сокращения и внешняя работа мышцы нормализовывались, тогда как абсолютная сила тетанического сокращения оставалась сниженной (на 32 %, $p < 0,05$ относительно контроля).

Таким образом, несмотря на нормализацию спустя 60 дней введения ДМ амплитуды одиночного и амплитуды и скорости тетанического сокращений мышцы, скорость укорочения и расслабления при одиночном сокращении, а также абсолютная сила тетанического сокращения при работе мышцы с большой внешней нагрузкой (70 г) оставались сниженными.

Введение биотина в комплексе с ДМ модулировало характер изменения эргометрических параметров мышцы, в сравнении с изолированным применением ДМ. Во-первых, в случае комплексного введения ДМ с биотином не наблюдалось типичного для ДМ-групп значимого относительно контроля снижения амплитуды и скорости укорочения при одиночных сокращениях (рис. 1, А, Б).

Во-вторых, при комплексном применении ДМ+В₇, на начальных этапах введения пары препаратов (спустя первые 10 дней введения), не наблюдалось типичного для 10ДМ-группы уменьшения скорости расслабления при одиночном сокращении, но по мере дальнейшего введения ДМ+В₇, спустя 30 и 60 дней применения препаратов, отмечалось уменьшение данного параметра (на 26–22 %, $p < 0,05$ относительно контроля), что было характерно и спустя 30–60 дней изолированного применения биотина (рис. 1, В). Однако, степень уменьшения скорости расслабления в 30ДМ+В₇-группе оказалась существенно меньше таковой в 30ДМ-группе ($p < 0,05$).

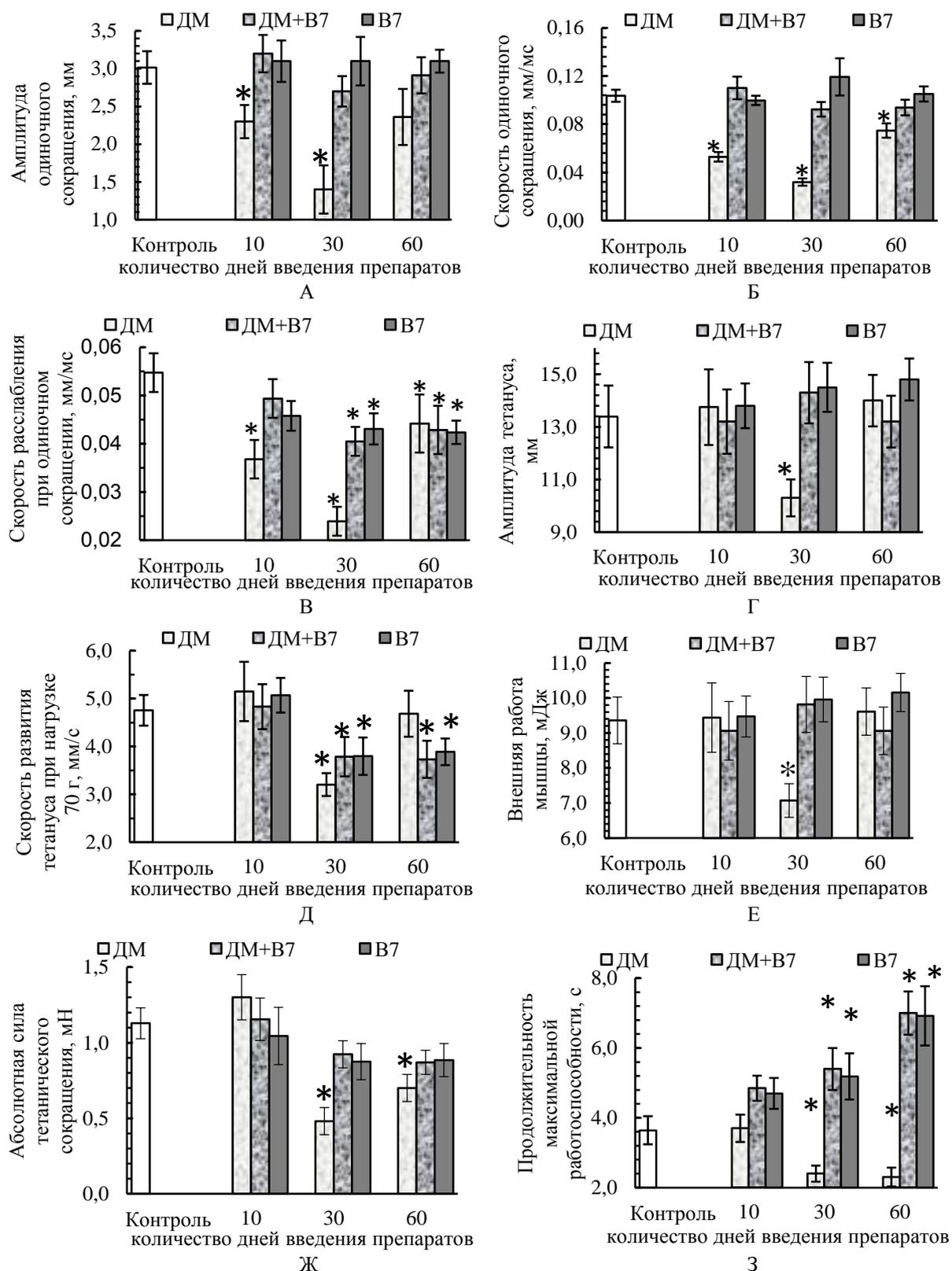


Рис. 1. Средние значения эргометрических параметров *m. tibialis anterior* животных контрольной группы и крыс, получавших ДМ и биотин изолированно и в комплексе на протяжении от 10 до 60 дней. А–В – средние значения параметров одиночного сокращения мышцы, Г–З – средние значения параметров тетанического сокращения мышцы. * – различия статистически значимы (p<0,05) относительно соответствующих значений контрольной группы

В-третьих, биотин, вводимый в комплексе с ДМ, предотвратил уменьшение амплитуды тетануса при внешней нагрузке 70 г, типичное для 30ДМ-группы, в связи с чем этот параметр в 30ДМ+В₇-группе превышал таковой в 30ДМ-группе (на 37 %, $p < 0,05$, рис. 1, Г). Вместе с тем, у животных 30ДМ+В₇-группы наблюдалось уменьшение скорости развития тетануса (на 20 %, $p < 0,05$ относительно контроля) при внешней нагрузке 70 г, сохранявшееся и по окончании 2-месячного периода введения пары препаратов (рис. 1, Д). В то же время, если в 30ДМ-группе это уменьшение скорости развития тетануса было обусловлено существенным снижением амплитуды тетанического сокращения относительно контроля, то в 30ДМ+В₇-группе оно отмечалось на фоне нормальной амплитуды тетануса (рис. 1, Г) и было обусловлено удлинением времени развития тетануса. Подобная картина наблюдалась и спустя 30–60 дней изолированного применения биотина (рис. 1, Г–Д).

В то же время, все эти изменения в ДМ+В₇-группах регистрировались на фоне нормальной амплитуды одиночных сокращений (рис. 1, А), массы мышцы и количества активируемых ДЕ (рис. 2), тогда как в ДМ-группах они сочетались с уменьшенной амплитудой одиночного сокращения мышцы, ее массой и количеством активируемых ДЕ. Эти факты дают основание полагать, что в основе изменения параметров одиночного и тетанического сокращения мышцы животных ДМ+В₇-групп лежит увеличение под действием биотина доли медленных МВ, задействованных в сокращении, вследствие трансформации части быстрых МВ в медленные. Основными же причинами изменения параметров одиночного и тетанического сокращения в ДМ-группах, по-видимому, являются дистрофические изменения части гликолитических МВ под действием ДМ и обусловленное этим увеличение удельной доли медленных МВ, задействованных в сокращении, на фоне уменьшения общего количества МВ, участвующих в механическом ответе мышцы. С целью проверки высказанного предположения относительно увеличения удельной доли медленных МВ в мышце животных, получавших ДМ и В₇ изолированно и в комплексе, на следующем этапе работы мы сочли необходимым оценить функциональные параметры, характеризующие гистохимический профиль мышцы.

Влияние изолированного и комплексного с биотином введения дексаметазона на функциональные параметры, характеризующие профиль m. tibialis anterior. Для мышцы животных всех ДМ-групп были характерны функциональные признаки сдвига ее профиля в окислительную сторону: уменьшение ($p < 0,05$ в сравнении с контролем) скорости расслабления при одиночном сокращении (на 29–56 %, рис. 1В), удлинение периода полурасслабления после тетануса (на 40–67 %), уменьшение степени посттетанического потенцирования (на 38–55 %) на фоне увеличения соотношения между амплитудой тетануса и одиночного сокращения (до соотношения 4,8 : 1 против 3,6 : 1 у контроля, рис. 3). В связи с тем, что признаки сдвига профиля мышцы в окислительную сторону у животных ДМ-групп сочетались с уменьшением ($p < 0,05$ относительно контроля) ее массы (у крыс всех ДМ-групп, рис. 2, А), количества активируемых ДЕ (у животных 30ДМ- и 60ДМ-групп, рис. 2, Б), ухудшением параметров одиночного и тетанического сокращений, особенно выраженным в 30ДМ-группе (рис. 1), наиболее вероятной их причиной служили дистрофические изменения быстрых гликолитических МВ под действием синтетического ГК.

В случае комплексного применения ДМ с биотином, аналогично всем ДМ-группам, у крыс 30ДМ+В₇- и 60ДМ+В₇-групп также наблюдалось уменьшение, в сравнении с контролем ($p < 0,05$), степени посттетанической потенциации мышцы (на 27–28 %), удлинение времени полурасслабления после тетануса (на 43–45 %) и увеличение соотношения между амплитудой тетануса и одиночного сокращения (до соотношения 4,5–4,6 : 1 против соотношения 3,6 : 1 у контроля), типичные и для 30В₇- и 60В₇-групп (рис. 3).

Влияние изолированного и комплексного с биотином введения дексаметазона на утомляемость мышцы и скорость ее восстановления после утомления. Длительное применение ДМ обуславливало большую утомляемость и меньшую, в сравнении с контролем, способность мышцы к восстановлению после утомляющей работы. В пользу этого свидетельствуют следующие факты. Во-первых, укорочение ($p < 0,05$ относительно контроля) периода максимальной работоспособности мышцы (на 29–31 %) при выполнении ею утомляющей работы, типичное для 30ДМ- и 60ДМ-групп (рис. 13).

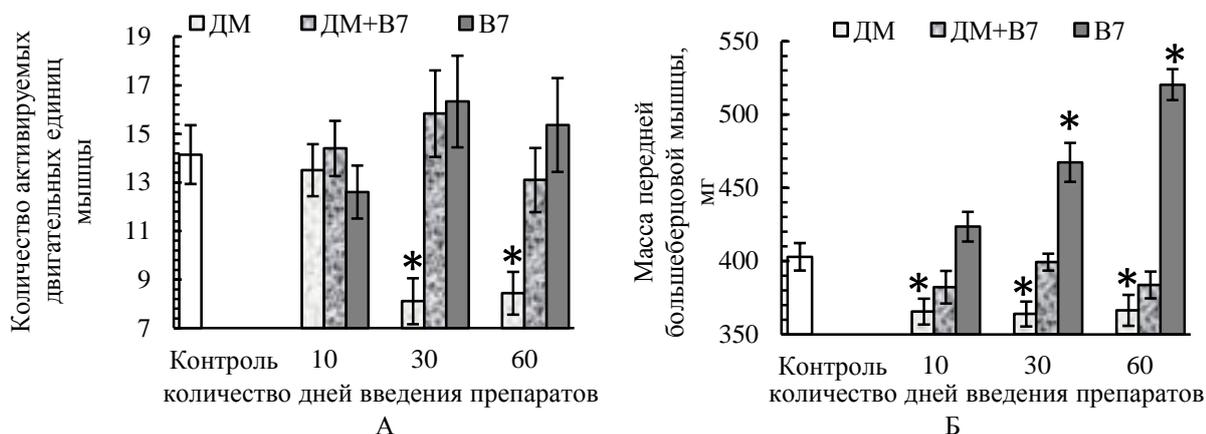


Рис. 2. Средние значения массы (А) и количества активируемых ДЕ (Б) *m. tibialis anterior* животных контрольной группы и крыс, получавших ДМ и биотин изолированно и в комплексе на протяжении от 10 до 60 дней. * – различия статистически значимы ($p < 0,05$) относительно соответствующих значений контрольной группы

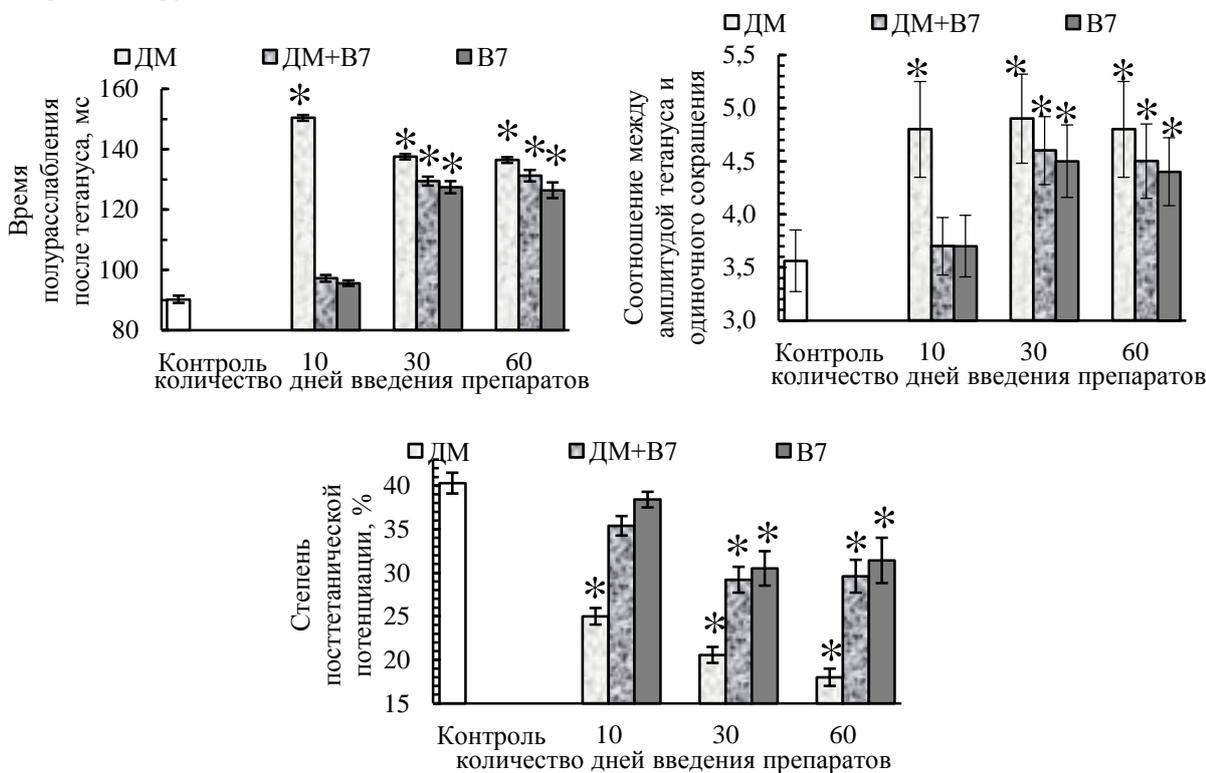


Рис. 3. Средние значения функциональных параметров, отражающих гистохимический профиль *m. tibialis anterior* животных контрольной группы и крыс, получавших ДМ и биотин изолированно и в комплексе на протяжении от 10 до 60 дней. * – различия статистически значимы ($p < 0,05$) относительно соответствующих значений контрольной группы

Во-вторых, отмеченные во всех ДМ-группах более выраженные, в сравнении с контролем ($p < 0,05$), ухудшение параметров одиночных сокращений (рис. 4, А–В) и уменьшение количества активируемых ДЕ мышцы (рис. 4, Г) после выполнения утомляющей работы.

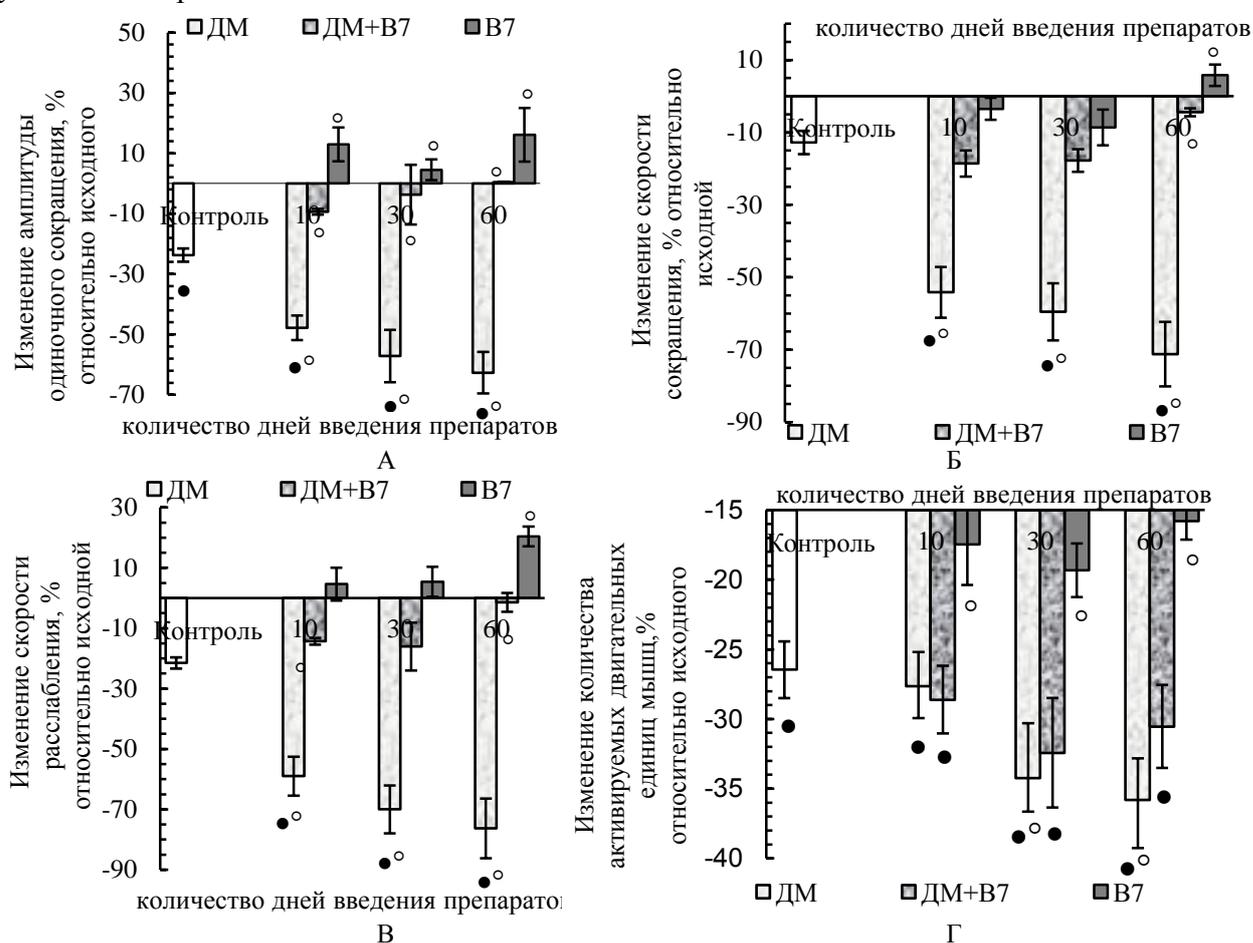


Рис. 4. Средние значения степени изменения (в % относительно исходной) параметров одиночного сокращения (А–В) и количества активируемых ДЕ (Г) *m. tibialis anterior* после выполнения утомляющей работы животных контрольной группы и крыс, получавших ДМ и биотин изолированно и в комплексе на протяжении от 10 до 60 дней. • – изменение значения параметра после утомляющей работы статистически значимо ($p < 0,05$) относительно соответствующего исходного значения, ° – степень изменения параметра статистически значимо ($p < 0,05$) отличается от таковой в контрольной группе

Для ДМ+В₇-групп не было характерно типичного для контроля и гораздо более выраженного в ДМ-группах ухудшения параметров одиночного сокращения мышцы после утомляющей работы, в сравнении с исходным уровнем (рис. 4, А–В). Количество активируемых ДЕ после утомляющей работы в ДМ+В₇-группах уменьшалось аналогично степени этого уменьшения у контроля (рис. 4, Г). В то же время, для мышцы животных 30ДМ+В₇- и 60ДМ+В₇-групп не было характерно типичного для 30ДМ- и 60ДМ-групп укорочения периода максимальной работоспособности мышцы, напротив, отмечалось его удлинение относительно контроля (на 48–92 %, $p < 0,05$), характерное и спустя 30–60 дней изолированного применения В₇ (рис. 13). Отмеченные изменения работоспособности мышцы у животных 30ДМ+В₇- и 60ДМ+В₇-групп еще раз подтверждают возможность увеличения доли медленных МВ в исследуемой передней большеберцовой мышце под действием биотина, что и обусловило некоторое

снижение относительно контроля скоростных параметров тетанического сокращения мышцы, но повысило ее устойчивость к утомлению.

Литературные данные относительно способности биотина повышать работоспособность мышцы и ее устойчивость к утомлению не однозначны. С одной стороны, в литературе имеются сведения [3, 11] относительно способности биотина улучшать энергообеспечение МВ и активность митохондриальных ферментов в них, что должно обуславливать повышение устойчивости мышцы к утомлению. С другой стороны, в исследованиях некоторых авторов [12, 13] установлено, что сам по себе биотин не повышает физическую работоспособность, но в комплексе с тиамином или карнитином увеличивает работоспособность высокой и субмаксимальной интенсивности.

Таким образом, несмотря на некоторые сходные черты изменения скоростных параметров тетанического сокращения мышцы у животных, длительно получавших ДМ изолированно или в комплексе с биотином, причины этих изменений были разными. У животных 30ДМ- и 60ДМ-групп ухудшение временных параметров одиночного и тетанического сокращений мышцы сочеталось с ухудшением ее устойчивости к утомлению, укорочением периода максимальной работоспособности, уменьшением массы мышцы и количества активизируемых ДЕ, что косвенно свидетельствует в пользу энергодефицита в МВ и дистрофических их изменений, особенно МВ гликолитического типа, предопределивших увеличение удельной доли медленных МВ, задействованных в сокращении, на фоне уменьшения общего количества МВ, участвующих в механическом ответе. В 30ДМ+В₇- и 60ДМ+В₇-группах некоторое снижение относительно контроля скоростных параметров тетанического сокращения мышцы имело место на фоне удлиненного периода максимальной ее работоспособности, нормальных ее силы, массы и количества активизируемых ДЕ, что еще раз подтверждает справедливость высказанного нами ранее предположения относительно перепрофилирования под влиянием длительно вводимого В₇ части быстрых МВ в медленные.

Вопрос, касающийся влияния биотина на гистохимический профиль мышцы мало изучен, но в литературе имеются сведения относительно способности биотина активировать цитозольную гуанилатциклазу и, как следствие, повышать уровень цГМФ в цитоплазме клеток различных тканей [14, 15]. В то же время, исследованиями других специалистов установлено, что активированная гуанилатциклаза участвует в регуляции экспрессии тяжелых цепей миозина медленного типа (ТЦМ 1β), способствуя стабилизации медленного профиля МВ [16].

Таким образом, биотин оказался весьма эффективным средством в компенсации миопатических изменений, вызванных длительным введением ДМ, но обусловил некоторое уменьшение скоростных параметров сокращения мышцы. В предыдущей нашей работе [17] показана эффективность биотина в компенсации электрофизиологических проявлений стероидной миопатии в экспериментах на крысах. Учитывая литературные данные относительно возможных неврологических и мышечных нарушений при дефиците биотина [18], его способность увеличивать поглощение глюкозы МВ [3] и уменьшать степень гипергликемии и гиперлипемии [19], усиливать синтез белков в тканях [20], а также улучшать метаболизм холестерина тканями и предупреждать развитие атеросклероза [21], улучшать митохондриальный биогенез и повышать активность митохондриальных ферментов [22], ослаблять окислительный стресс в МВ [22], способствовать увеличению мышечной массы [23], а также сведения относительно возможного дефицита биотина в организме при ГК-терапии [24], представляется вполне обоснованным введение биотина в умеренных терапевтических дозах для компенсации его возможного дефицита, гипергликемии и гиперхолестеринемии, сопровождающих

гиперкортицизм, а также для ослабления тяжести неврологических и мышечных расстройств, вызванных длительным введением терапевтических доз ГК.

Выводы

1. Введение В₇ в комплексе с ДМ предотвратило типичное для 30ДМ-группы уменьшение амплитуды и скорости укорочения при одиночных сокращениях мышцы. Вместе с тем, для животных 30ДМ+В₇- и 60ДМ+В₇-групп было характерно типичное как для 30ДМ- и 60ДМ-, так и для 30В₇- и 60В₇-групп появление функциональных признаков сдвига гистохимического профиля мышцы в окислительную сторону ($p < 0,05$ относительно контроля): уменьшение скорости расслабления (на 26–22 %,) при одиночном сокращении, снижение степени посттетанической потенциации (на 27–28 %), увеличение времени полурасслабления после тетануса (на 43–45 %) и соотношения между амплитудой тетануса и одиночного сокращения (до соотношения 4,5–4,6 : 1 против соотношения 3,6 : 1 у контроля).

2. При комплексном введении ДМ и биотина не наблюдалось типичного для 30ДМ-группы снижения внешней работы мышцы, амплитуды тетанического ее сокращения и абсолютной его силы (при работе с нагрузкой 70 г), однако его скорость в 30ДМ+В₇- и 60ДМ+В₇-группах оказалась сниженной (на 26–32 %, $p < 0,05$ относительно контроля), что было характерно и при длительном изолированном применении ДМ и биотина, но при этом в 30ДМ+В₇-группе носило менее выраженный характер, чем в 30ДМ-группе ($p < 0,05$).

3. Применение биотина в комплексе с ДМ предотвратило более высокую утомляемость мышцы и сниженную ее способность к восстановлению после утомления, типичную для ДМ-групп. Более того, продолжительность максимальной работоспособности мышцы при тетанусе у животных 30ДМ+В₇- 60ДМ+В₇-, 30В₇- и 60В₇-групп значительно превышала уровень контроля (на 43–92 %, $p < 0,05$), что указывает в пользу повышения устойчивости мышцы к утомлению.

4. Несмотря на некоторые сходные черты изменения параметров одиночного и тетанического сокращений мышцы животных ДМ- и ДМ+В₇-групп, причины этих изменений были разные. В ДМ+В₇-группах ухудшение временных параметров одиночного и тетанического сокращений мышцы имело место на фоне нормальных ее массы, количества активируемых ДЕ и амплитуды одиночных сокращений, тогда как в ДМ-группах оно сочеталось со сниженными относительно контроля значениями этих параметров.

5. Биотин оказался эффективным средством в компенсации нарушений сократительной функции скелетной мышцы быстрого типа, вызванных длительным введением ДМ, но обусловил некоторое уменьшение скоростных параметров сокращения мышцы, которое, вероятнее всего, достигалось за счет перепрофилирования части быстрых МВ в медленные, более устойчивые к катаболическому действию ГК. В связи с этим биотин может рассматриваться как одно из средств для ослабления тяжести неврологических и мышечных расстройств, вызванных длительным введением терапевтических доз ГК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Комердус И.В., Будул Н.А., Чеканова А.В. Системное действие глюкокортикоидных препаратов: в помощь врачу общей практики (обзор литературы) // Российский медицинский журнал. – 2017. – № 1. – С. 45-48.
2. Parekh S., Anania F.A. Abnormal lipid and glucose metabolism in obesity: implications for nonalcoholic fatty liver disease // Gastroenterology. – 2007. – Vol. 132, No 6. – P. 2191-2207.
3. Kouzi S.A., Yang S., Nuzum D.S., Dirks-Naylor A.J. Natural supplements for improving insulin sensitivity and glucose uptake in skeletal muscle // Front. Biosci. – 2015. – Vol. 7. – P. 94-106.

4. Lazo de la Vega-Monroy M.L., Larrieta E., German M.S., Baez-Saldana A., Fernandez-Mejia C. Effects of biotin supplementation in the diet on insulin secretion, islet gene expression, glucose homeostasis and beta-cell proportion // *J. Nutr. Biochem.* – 2013. – Vol. 24, No 1. – P. 169-177.
5. Trumble G.E., Smith M.A., Winder W.W. Purification and characterization of rat skeletal muscle acetyl-CoA carboxylase // *Eur. J. Biochem.* – 1995. – Vol. 231, No 1. – P. 192-198.
6. Sun M., Qian F., Shen W., Tian C., Hao J., Sun L., Liu J. Mitochondrial nutrients stimulate performance and mitochondrial biogenesis in exhaustively exercised rats // *Scand. J. Med. Sci. Sports.* – 2012. – Vol. 22, No 6. – P. 764-775.
7. Миронова А.Н., Бунатян Н.Д. Руководство по проведению доклинических исследований лекарственных средств. – М.: Минздрав РФ, ЗАО «Гриф и К», 2012. – 944 с.
8. Хабриев Р.У. Руководство по экспериментальному (доклиническому) изучению новых фармакологических веществ. М.: Медицина, 2005. 832 с.
9. Труш В.В., Соболев В.И. Эффективность альфакальцидола в компенсации нарушений сократительной функции скелетной мышцы при дексаметазоновом гиперкортицизме в экспериментах на крысах // *Ученые записки Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского Биология. Химия.* – 2020. – Т. 6 (72), №4. – С. 151-165.
10. Galea V., De Bruin H., Cavasin R., McComas A.J. The number and relative size of motor unites estimated by computer // *Muscle and Nerve.* – 1991. – Vol. 14. – P. 1123-1130.
11. Shen W, Hao J, Tian C, Ren J, Yang L, Li X, Luo C, Cotma CW, Liu J. A combination of nutriments improves mitochondrial biogenesis and function in skeletal muscle of type 2 diabetic Goto-Kakizaki rats // *PLoS One.* – 2008. – Vol. 3, No 6. – P. e2328.
12. Бровкина И.Л., Ананьев Р.В., Прокопенко Л.Г. Влияние энергизирующих и антиоксидантных витаминов на эргомодулирующие эффекты умеренно высокой внешней температуры // *Курский научно-практический вестник «Человек и его здоровье».* – 2016. – № 2. – С. 50-54.
13. Ананьев Р.В., Бровкина И.Л., Прокопенко Л.Г., Прокопенко Н.Я. Эргопротекторное действие витаминов при токсическом поражении печени // *Курский научно-практический вестник «Человек и его здоровье».* – 2017. – № 2. – С. 74-80.
14. McCarty M.F., DiNicolantonio J.J. Neuroprotective potential of high-dose biotin // *Medical hypotheses.* – 2017. – Vol. 109. – P. 145-149.
15. Vilches-Flores A., Tovar A.R., Marin-Hernandez A., Rojas-Ochoa A., Fernandez-Mejia C. Biotin increases glucokinase expression via soluble guanylate cyclase/protein kinase G, adenosine triphosphate production and autocrine action of insulin in pancreatic rat islets // *J. Nutr. Biochem.* – 2010. – Vol. 21, No 7. – P. 606-612.
16. Ломоносова Ю.Н., Каламкаров Г.Р., Бугрова А.Е., Шевченко Т.Ф., Карташкина Н.Л., Лысенко Е.А., Швец В.И., Немировская Т.Л. Защитное действие L-аргинина на белки m. soleus при функциональной разгрузке мышцы // *Биохимия.* – 2011. – Т. 76, вып. 5. – С. 701-712.
17. Труш В.В., В.И. Соболев, Попов М.Н. Модуляция биотином некоторых электрофизиологических проявлений стероидной миопатии в модельных экспериментах на животных // *Экспериментальная и клиническая фармакология.* – 2024. – Т. 87, № 7. – С. 15-24.
18. Said H.M. Biotin: biochemical, physiological and clinical aspects // *Subcell Biochem.* – 2012. – Vol. 56. – P. 1-19.
19. Riveron-Negrete L., Fernandez-Mejia C. Pharmacological Effects of Biotin in Animals // *Mini. Rev. Med. Chem.* – 2017. – Vol. 17, No 6. – P. 529-540.
20. He L., Hamm J.A., Reddy A., Sams D., Peliciari-Garcia R.A., McGinnis G.R., Bailey S.M., Chow C.W., Rowe G.C., Chatham J.C., Young M.E. Biotinylation: a novel posttranslational modification linking cell autonomous circadian clocks with metabolism // *Am. J. Physiol. Heart Circ. Physiol.* – 2016. – Vol. 310, No 11. – P. H1520- H1532.
21. Tong L. Acetyl-coenzyme A carboxylase: crucial metabolic enzyme and attractive target for drug discovery // *Cell Mol. Life Sci.* – 2005. – Vol. 62, No 16. – P. 1784-1803.
22. Hao J., Shen W., Sun L., Long J., Sharman E., Shi X., Liu J. Mitochondrial dysfunction in the liver of type 2 diabetic Goto-Kakizaki rats: improvement by a combination of nutrients // *Br. J. Nutr.* – 2011. – V. 106, No 5. – P. 648-655.
23. Алексеев В.А. Использование В-витаминных препаратов в кормлении молодняка свиней // *Вестник Ульяновской государственной сельскохозяйственной академии.* – 2014. – №3 (27). – С. 89-91.
24. Rathman S.C., Lewis B., McMahon R.J. Acute glucocorticoid treatment increases urinary biotin excretion and serum biotin // *Am. J. Physiol. Endocrinol. Metab.* – 2002. – Vol, 282, No 3. – P. E643-E649.

Поступила в редакцию 25.11.2024 г.

EFFICIENCY OF BIOTIN IN COMPENSATION OF DISORDERS OF CONTRACTILE FUNCTION OF FAST-TYPE SKELETAL MUSCLE IN EXPERIMENTS ON RATS

V.V. Trush, V.I. Sobolev

The effectiveness of biotin (B₇, 0.4 mg/kg/day, daily, orally) in compensating of skeletal muscle contractile dysfunction with predominantly glycolytic muscle fibers (*m. tibialis anterior*) caused by dexamethasone (DM, 0.25 mg/kg, once every 2 days, intraperitoneally) was studied in adult sex-mature female rats using electrophysiological methods. The medicines were administered to animals of the experimental groups for 10 (10DM-, 10B₇-, and 10DM+B₇-groups), 30 (30DM-, 30B₇-, and 30DM+B₇-groups), and 60 (60DM-, 60B₇-, and 60DM+B₇-groups) days. The administration of B₇ in combination with DM prevented the increased muscle fatigue and reduced ability to recover from fatigue, a decrease in the amplitude and speed of shortening during single contractions, external muscle work, and the absolute strength of tetanic contraction typical of DM-groups. At the same time, for animals of the 30DM+B₇- and 60DM+B₇-groups, the appearance of functional signs of a shift in the histochemical profile of the muscle toward the oxidative side was typical for both the 30DM- and 60DM- and the 30B₇- and 60B₇-groups ($p < 0.05$ relative to the control): a decrease in the relaxation rate (by 26–22 %) during a single contraction, the rate of tetanic contraction (by 26–32 %), the degree of post-tetanic potentiation (by 27–28 %) and an increase in the relaxation time after tetanus (by 43–45 %) and the relation between the amplitude of tetanus and a single contraction (up to a relation of 4.5–4.6 : 1 versus a relation of 3.6 : 1 in the control). At the same time, in the DM+B₇-groups, the deterioration of the time parameters of single and tetanic muscle contractions took place against the background of normal muscle mass, the number of activated motor units and the amplitude of single contractions, while in the DM-groups it was combined with reduced values of these parameters relative to the control.

Biotin can be considered as one of the means for reducing the severity of neurological and muscle disorders caused by long-term administration of therapeutic doses of glucocorticoids.

Key words: skeletal muscle, dexamethasone, iatrogenic hypercortisolism, steroid myopathy, biotin, rats.

Труш Вера Владимировна

доктор биологических наук, доцент,
заведующая кафедрой физиологии и биофизики
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: ver.trush@yandex.ru

Trush Vera Vladimirovna

Doctor of Biological Sciences, Docent,
Head of the Department of Physiology and Biophysics
of FSBEI HE «Donetsk State University»,
Donetsk, DPR, RF.
E-mail: ver.trush@yandex.ru

Соболев Валерий Иванович

доктор биологических наук, профессор,
профессор кафедры здоровья и реабилитации
ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет
им. В.И. Вернадского», г. Ялта, Крым, РФ.
E-mail: v.sobolev@mail.ru

Sobolev Valery Ivanovich

Doctor of Biological Sciences, Professor,
Professor of the Department of Health and
Rehabilitation of FSAEI HE «V.I. Vernadsky Crimean
Federal University», Yalta, Crimea, RF.
E-mail: v.sobolev@mail.ru

ПОЛУЧЕНИЕ ФЕРМЕНТНОГО ПРЕПАРАТА ЦЕЛЛЮЛАЗ БАЗИДИОМИЦЕТА *IRPEX LACTEUS* (FR.) FR. И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ© 2024. *О. В. Чемерис*

Ферментный препарат целлюлозолитического действия получен на основе штамма базидиального гриба *Irpex lacteus* 2434 при его культивировании на дешевых растительных отходах – листьях початков кукурузы. Исследованы некоторые физико-химические свойства полученного ферментного препарата. Установлены температурный и рН оптимум действия энзимов – 45 °С и рН 4,5.

Ключевые слова: *Irpex lacteus*, целлюлаза, эндоглюканаза, целлобиаза, температурный и рН оптимум.

Введение. Лигноцеллюлоза может быть использована в качестве источника энергии [1], топлива [2] и в производстве ценных химических веществ [3]. К лигноцеллюлозному сырью относятся отходы сельского и лесного хозяйства, энергетические культуры, а также отходы биоперерабатывающих заводов и целлюлозно-бумажных комбинатов [2]. Считается, что лигноцеллюлозная биомасса может внести значительный вклад в обеспечение мировой энергетики в будущем [4]. Причем ее использование приобретает все большее значение из-за отсутствия угрозы продовольственной безопасности.

Лигноцеллюлозное сырье состоит из нескольких полимеров – целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина, которые в совокупности образуют прочный материал, устойчивый к действию физических и химических факторов. Глубокая переработка полисахаридных компонентов может быть обеспечена химическими методами [5], для которых характерны высокая энергоемкость технологических процессов, образование значительного количества отходов, загрязняющих окружающую среду [6]. Технологии биоконверсии целлюлозосодержащего сырья являются наиболее экологичными и устойчивыми. При этом могут быть использованы культуры дрожжей, грибов [7] либо выделенные на их основе ферментные препараты направленного действия [8, 9]. В процессах биоконверсии используют необработанное растительное сырье или сырье, подвергнутое предварительной обработке механическими, химическими, электрохимическими методами [10–12], что позволяет снизить кристалличность целлюлозы, от которой зависит эффективность ее ферментативного гидролиза [2, 13].

Сочетание широкого спектра ферментов в одном комплексе определяет эффективность биоконверсии лигноцеллюлозного сырья. Поэтому поиск новых продуцентов целлюлаз для создания ферментных препаратов, которые могли бы оптимально функционировать в заданных условиях, разработка схем выделения энзимов и изучение их свойств остается актуальной задачей биотехнологии.

Цель работы – получить ферментный препарат целлюлозолитического действия на основе штамма базидиального гриба *Irpex lacteus* (Fr.) Fr. 2434 и исследовать его физико-химические свойства.

Методика эксперимента. В качестве объекта исследования использовали штамм-продуцент внеклеточных целлюлаз *I. lacteus* 2434 [14] из коллекции культур кафедры физиологии растений ДонГУ. Для получения ферментного препарата (ФП) целлюлаз из культуральной жидкости (КЖ) штамм *I. lacteus* 2434 культивировали глубинным методом с периодическим перемешиванием на роторной качалке АВУ-6-с (120 об/мин).

Ферментационная среда состояла из измельченного лигноцеллюлозного субстрата – листьев початков кукурузы (талаша), который являлся одновременно и индуктором биосинтеза ферментов и источником углерода в количестве 2 % и солевой раствор Чапека (рН 4,5) [15]. Инокуляцию ферментационной среды проводили 7-суточной мицелиальной суспензией продуцента, предварительно выращенной на среде Чапека с Na-карбоксиметилцеллюлозой. Объем инокулята составил 10 % от объема ферментационной среды. Культивирование продуцента проводили в круглодонных колбах с отбойниками объемом 2 000 мл при температуре 30 °С.

Выделение ФП целлюлаз проводили на 10-й день культивирования продуцента. Культуральную жидкость штамма *I. lacteus* 2434 пропускали через фильтр Шотта № 3. Осаждение белков проводили из культуральной жидкости путем высаливания сернокислым аммонием при 80 % насыщении. Полученный белок диализировали против дистиллированной воды при температуре +4 °С в течение 20 ч. В качестве полупроницаемой мембраны использовали целлофан.

Температурный оптимум полученного ферментного препарата определяли в диапазоне температур от 30 до 50 °С, рН оптимум исследовали в интервале значений от 4,0 до 6,0, концентрация ферментного препарата в растворах составила 1 мг/мл.

Активность ферментов целлюлазного комплекса штамма *I. lacteus* 2434 определяли относительно следующих субстратов: фильтровальная бумага (ФБ) – общая целлюлозолитическая активность, или ФБ-активность, Na-карбоксиметилцеллюлоза, или Na-КМЦ – эндоглюканазная активность, целлобиоза – целлобиазная активность. Состав реакционных смесей для определения активности целлюлаз и условия проведения реакций соответствовали общепринятым методикам [16–18]. За единицу целлюлозолитической активности (Ед) принимали такое количество фермента, которое образовывало 1 μmol редуцирующих сахаров в течение 1 мин в условиях опыта ($t = +37$ °С). Удельную активность (Ед/мг) определяли отношением общей активности экстракта ферментов (Ед/мл) к содержанию белка в нем (мг/мл). Редуцирующие сахара определяли методом Шомодьи-Нельсона в глюкозном эквиваленте [15, 17, 19]. Глюкозу определяли глюкозооксидазно-пероксидазным методом с использованием наборов реагентов для определения содержания глюкозы в сыворотке или плазме крови («Глюкоза-Ольвекс», Россия). Содержание белка в культуральной жидкости и в полученном ферментном препарате определяли по методу Бредфорда [20].

Исследования проводили в трехкратной повторности. Статистическую обработку полученных данных осуществляли методом дисперсионного анализа, а сравнение средних арифметических величин – методом Дункана [21].

Анализ результатов. С целью создания экономичных биотехнологических способов получения ферментных препаратов с высокой целлюлазной активностью целесообразно культивировать продуценты на средах, содержащих различные растительные отходы, и разработать схему получения энзимов с высоким выходом функционального белка. Ранее нами было установлено взаимодействие компонентов комплекса целлюлаз ферментного препарата штамма *I. lacteus* 2434, полученного при 100 % насыщении $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ по схеме предложенной К. Г. Древалем [22], и их влияние на активность друг друга [23]. Однако отмечено, что наиболее высокие показатели по активности и выхода дают ферментные препараты целлюлозолитического действия, полученные при 80 %-м насыщении $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с длительностью формирования осадков в течение 24 ч [24].

В табл. 1 приведены данные активности целлюлозолитических ферментов культуральной жидкости и полученного ферментного препарата, который является комплексным и проявляет эндоглюканазную и целлобиазную активность. Установлено,

что полученный диализат обладал целлюлозолитической активностью. Причем активность ферментов диализата, была выше, чем в культуральной жидкости.

Таблица 1

Характеристика внеклеточных целлюлозолитических белков штамма *Irpex lacteus* 2434 из культуральной жидкости и при 80 %-м насыщении $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

| Стадии очистки | Объем, мл | Содержание белка, мг/мл | Активность ферментов, ед/мг | | |
|----------------|-----------|-------------------------|-----------------------------|---------------|-------------|
| | | | ФБ-активность | Эндоглюканаза | Целлобиаза |
| КЖ | 630 | 0,01 ± 0,00 | 0,06 ± 0,00 | 85,23 ± 6,78 | 3,47 ± 1,03 |
| Диализат | 6,10 | 0,96 ± 0,04 | 0,47 ± 0,02 | 117,16 ± 9,56 | 5,37 ± 1,37 |

Температурный и рН оптимум позволяют оценить операционную стабильность ферментов при изменении температуры и рН среды. Проведенные исследования по установлению температурного оптимума активности ферментного препарата целлюлаз *I. lacteus* 2434 показали, что фермент эндоглюканаза проявил самую высокую активность при температуре 35 °С и до 50 °С, которая сохранялась на одном уровне (рис. 1, а). Нужно отметить, что фермент эндоглюканаза продуцента достаточно эффективно работал и при 30 °С.

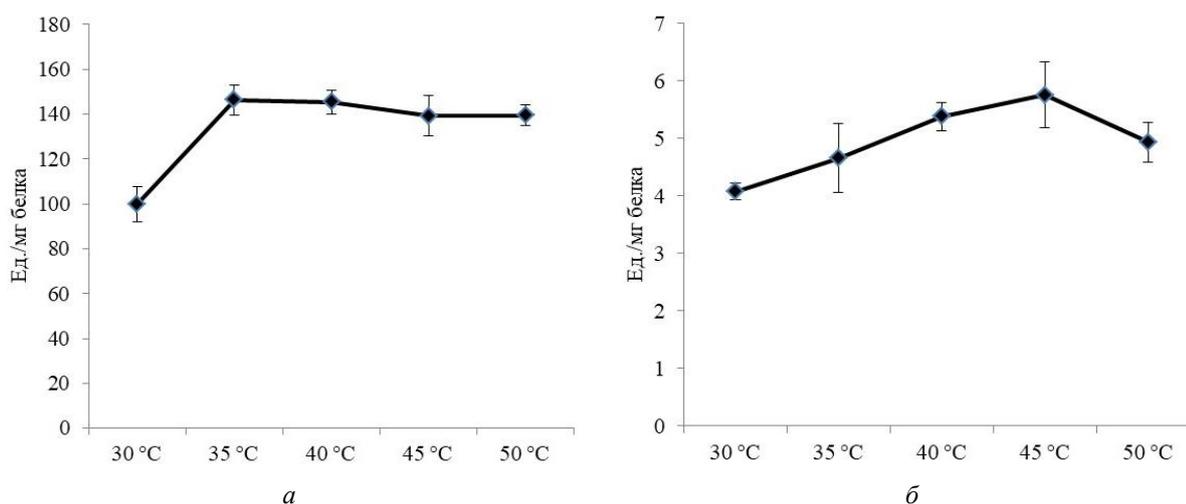


Рис. 1. Влияние температуры на активность энзимов ферментного препарата штамма *I. lacteus* 2434: а – эндоглюканазная активность, б – целлобиазная активность; концентрация ферментного препарата в растворе – 1 мг/мл, 0,2 М цитратно-фосфатный буфер рН 5,0

Оптимум целлобиазы ферментного препарата *I. lacteus* 2434 отмечен при 45 °С (рис. 1, б). Причем достаточно эффективно данный фермент работает и при температурах 35–40 °С, что делает возможным его использование в технологиях гидролизной промышленности при температурах до 40 °С.

На рис. 2 приведены результаты исследования зависимости активности гидролаз ферментного препарата *I. lacteus* 2434 от рН среды. Полученные данные показали, что для эндоглюканазной активности ферментного препарата на основе *I. lacteus* 2434 высокая активность фермента начинала проявляться при рН 4,0 и достигала своего максимума при рН 4,5–5,0. В диапазоне рН 5,0–6,0 отмечено снижение активности эндоглюканазы (рис. 2, а).

Оптимальные значения рН среды для целлобиазной активности ферментного препарата *I. lacteus* 2434 находились в пределах от 4,0 до 5,0. При больших значения рН среды целлобиаза ферментного препарата была менее активна (рис. 2, б).

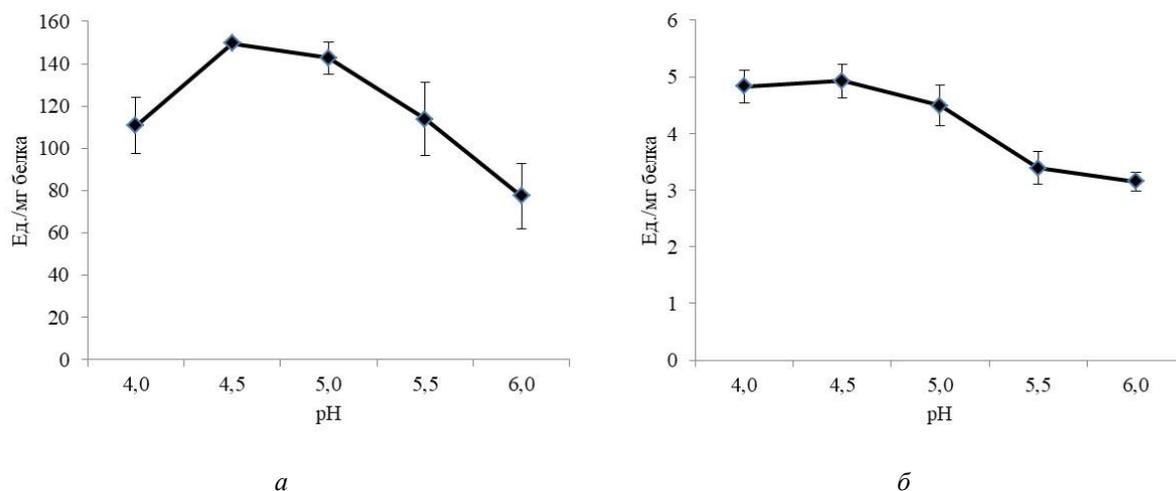


Рис. 2. Влияние рН на активность энзимов ферментного препарата штамма *I. lacteus* 2434: а – эндоглюканазная активность, б – целлюбиазная активность; концентрация ферментного препарата в растворе – 1 мг/мл, температура – 45 °С

Выводы. Комплексный ферментный препарат на основе штамма базидиального гриба *I. lacteus* 2434, полученный при 80 %-м насыщении $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, проявил эндоглюканазную и целлюбиазную активность. Температурный и рН оптимум действия ферментного препарата находится при 45 °С и рН 4,5, что делает его перспективным для применения в различных отраслях промышленности, в биоконверсии растительных отходов.

Исследования проводились в рамках выполнения государственного задания (№ госрегистрации 124012400346-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джахангирова Г. З. Исследование растительных отходов в качестве источников энергии / Г. З. Джахангирова, Н. А. Акбарова, Н. А. Агзамова // Universum: технические науки: электрон. научн. журн. – 2018. – № 8 (53). – URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/6243> (дата обращения: 17.12.2022).
2. Сеницын А. П. Биоконверсия возобновляемой растительной биомассы на примере биотоплива второго поколения: сырьё, предобработка, ферменты, процессы, экономика / А. П. Сеницын, О. А. Сеницына // Успехи биологической химии. – 2021. – Т. 61. – С. 347–414.
3. Болтовский В. С. Актуальные проблемы гидролизного производства и пути их решения / В. С. Болтовский // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. – 2017. – № 2 (199). – С. 233–240. – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/aktualnye-problemy-gidroliznogo-proizvodstva-i-puti-ih-resheniya> (дата обращения: 19.11.2024).
4. Metzger J. O. Sustainable global energy supply based on lignocellulosic biomass from afforestation of degraded areas / J. O. Metzger, A. Hüttermann // Naturwissenschaften. – 2009. – Vol. 96. – P. 279–288. – DOI: 10.1007/s00114-008-0479-4.
5. Термохимическая конверсия лузги подсолнечника / Ю. В. Караева, С. С. Тимофеева, М. Ф. Гильфанов, Р. Ф. Камалов, Е. А. Марфин // Химия растительного сырья. – 2023. – № 2. – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/termohimicheskaya-konversiya-luzgi-podsolnechnika> (дата обращения: 20.11.2024).
6. Холькин Ю. И. Технология гидролизных производств / Ю. И. Холькин. – М.: Лесная пром-сть, 1989. – 496 с.
7. Pothiraj C. Bioconversion of lignocellulose materials / C. Pothiraj, P. Kanmani, P. Balaji // Mycobiology. – 2006. – Vol. 34, No 4. – P. 159–165. – DOI: 10.4489/MYCO.2006.34.4.159.
8. Mezule L. Bioprospecting white-rot basidiomycete *Irpex lacteus* for improved extraction of lignocellulose-degrading enzymes and their further application / Mezule L., Civzele A. // J. Fungi. – 2020. – Vol. 6. – P. 256. – DOI: 10.3390/jof6040256.

9. Погорелова Н. А. Эффективность конверсии комплексом гидролитических ферментов биополимеров пшеничных отрубей / Н. А. Погорелова, Н. А. Сарницкая, Д. С. Нардин // Химия растительного сырья. – 2024. – № 2. – С. 340–354. – DOI: 10.14258/jcprm.20240213107. – EDN: RLGYYJM.
10. Hydrothermal pretreatment of lignocellulosic feedstocks to facilitate biochemical conversion / С. Martín, P. Dixit, F. Momayez, L.J. Jönsson // Front. Bioeng. Biotechnol. – 2022. – Vol. 10. – P. 846592. – DOI: 10.3389/fbioe.2022.846592
11. Технология подготовки растительного сырья для биоконверсии: учеб. пособие / О. Н. Ерёмченко, Е. В. Исаева, И. С. Почечутов; СибГУ им. М. Ф. Решетнева. – Красноярск, 2018 – 92 с.
12. Методы подготовки растительного сырья к биоконверсии в кормовые продукты и биоэтанол / В. И. Сушкова, Л. В. Устюжанинова, О. В. Березина, С. В. Яроцкий // Химия растительного сырья. – 2016. – № 1. – С. 93–119. – DOI: 10.14258/jcprm.201601841.
13. Sinitsyn A. P. Effect of structural and physico-chemical features of cellulosic substrates on the efficiency of enzymatic hydrolysis / A. P. Sinitsyn, A. V. Gusakov, E. Yu. Vlasenko // Applied Biochemistry and Biotechnology. – 1991. – Vol. 30. – P. 43–59.
14. Чемерис О. В. Эффективность процесса осахаривания растительного сырья штаммами *Irpex lacteus* (Fr.) Fr / О. В. Чемерис // Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки. – 2022. – № 4. – С. 69–74. – EDN: ZGODBA.
15. Билай В. И. Методы экспериментальной микологии / В. И. Билай. – К. : Наук. думка, 1973. – 243 с.
16. Синицын А. П. Биоконверсия лигноцеллюлозных материалов: уч. пособие / А. П. Синицын, А. В. Гусаков, В. М. Черноглазов. – М.: Изд-во МГУ, 1995. – 224 с.
17. Синицын А. П., Черноглазов В. М., Гусаков А. В. Методы изучения и свойства целлюлозолитических ферментов // Итоги науки и техники. Сер. Биотехнология. – 1993. – Т. 25. – 152 с.
18. Ghose T. K. Measurement of cellulase activity // Pure Appl. Chem. – 1987. – Vol. 59, No 2. – P. 257–268.
19. Nelson N. A photometric adaptation of the Somogyi method for the determination of sugars // J. Biol. Chem. – 1944. – Vol. 153, No 2. – P. 375–379.
20. Bradford M. M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding // Anal. Biochem. – 1976. – Vol. 72. – P. 248–254.
21. Приседський Ю. Г. Статистична обробка результатів біологічних експериментів: навчальний посібник / Ю. Г. Приседський. – Донецьк: ТОВ «Норд Компьютер», 1999. – 210 с.
22. Древаль К. Г. Біотехнологічні особливості базидіальних грибів – продуцентів целюлозолітичних ферментів: автореф. дис. ... канд. біол. наук: спец. 03.00.20 Біотехнологія / К. Г. Древаль. – Одеса, 2014. – 20 с.
23. Чемерис О. В. Оценка возможности применения ферментного препарата целлюлаз *Irpex lacteus* для осахаривания растительных отходов / О. В. Чемерис // Современная микология в России: Материалы международ. микологического форума. – Т. 10. – М.: Национальная академия микологии, 2024. – С. 324–326.
24. Бекер М. Е. Введение в биотехнологию: пер. с латышского (Рига, 1974) / М. Е. Бекер. – М.: Изд-во «Пищевая промышленность», 1978. – 248 с.

Поступила в редакцию 22.11.2024 г.

ISOLATION AND STUDY OF SOME PROPERTIES OF THE ENZYME PREPARATION CELLULASE OF BASIDIOMYCETE *IRPEX LACTEUS* (FR.) FR.

O. V. Chemeris

An enzyme preparation of cellulolytic action was obtained on the basis of a strain of the basidial fungus *Irpex lacteus* 2434, when it was cultivated on cheap plant waste – corn cob leaves. Some physical and chemical properties of the obtained enzyme preparation have been investigated. The temperature and pH optimum of the enzyme action are 45 °C and pH 4.5.

Keywords: *Irpex lacteus*, cellulase, endoglucanase, cellobiase, temperature and pH optimum.

Чемерис Оксана Вячеславовна

кандидат биологических наук;
старший научный сотрудник НИЧ
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: chemeris07@rambler.ru
ORCID: 0000-0002-2446-4710
AuthorID: 869557

Chemeris Oksana Viacheslavovna

Candidate of Biological Sciences;
Senior Researcher of the Research Department,
Donetsk State University,
Donetsk, DPR, RF.

АПРОБАЦИЯ МЕТОДОВ ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОТОСИНТЕТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КЛЕТОК ФИТОПЛАНКТОНА

© 2024. С. В. Чуфицкий, Р. И. Горбунов, С. М. Романчук, Е. А. Аникина

Выполнена апробация различных протоколов FRR при регистрации кривых индукции флуоресценции хлорофилла фитопланктона на лабораторной тест-культуре *Chlorella sorokiniana*, а также на клетках природного фитопланктона из рек Кальмиус и Крынка. Представлены результаты успешных натурных испытаний по регистрации кривых индукции флуоресценции при интенсивности насыщающих импульсов 20, 30 и 50 тыс. мкмоль·квант·м⁻²·с⁻¹ длительностью 1 мкс с различными временными интервалами между ними: 1, 4, 9, 19, 29 и 49 мкс с общей длительностью измерения в 1 секунду. Показано, что наиболее подходящими для измерения флуоресценции в природных условиях являются протоколы FRR с интервалами между импульсами в 1, 4 и 9 мкс.

Ключевые слова: флуоресценция, хлорофилл, кривая индукции флуоресценции, фитопланктон, река Кальмиус, река Крынка.

Введение. Метод высокочастотного импульсного возбуждения (Fast Repetition Rate или FRR) впервые был предложен Z.S. Kolber et al. [5]. Метод позволяет изучать переходные процессы флуоресценции, вызванные серией коротких перенасыщающих возбуждающих импульсов света, интенсивность, длительность и интервал между которыми контролируются независимо. Это позволяет избирательно манипулировать восстановлением хинонных переносчиков фотосистемы II (ФС II) и рассматривать передачу энергии между реакционными центрами ФС II на основе кинетики переходных процессов флуоресценции в течение одного фотохимического цикла [5]. Данный измерительный протокол гибок, хорошо подходит для работы с обедненными пробами воды и дает возможность оценить фотохимическую эффективность работы ФС II [5, 8]. При оценке состояния природного фитопланктона и проведении биомониторинга водной среды наиболее часто используется протокол FRR, как основной метод регистрации флуоресценции [1, 4, 6, 7].

На базе Донецкого государственного университета разработан флуориметр, предназначенный для мониторинговых исследований поверхностных природных вод с применением протокола FRR. Малые и средние реки региона характеризуются невысоким содержанием хлорофилла с сезонными всплесками интенсивного разрастания фитопланктона [3, 9, 10]. Таким образом, возникает необходимость работы, как с обедненными пробами, так и с пробами с высоким содержанием хлорофилла. В таких условиях требуется оценивать фотосинтетическую активность клеток фитопланктона за короткие временные промежутки. В данном исследовании представлены результаты испытаний флуориметра на базе протокола FRR для возможности решения подобных задач. Таким образом, целью исследования являлась апробация макета флуориметра на базе протокола FRR в лабораторных и натуральных условиях.

Материалы и методы исследования. Для оценки возможностей макета флуориметра на базе протокола FRR использовали разные режимы работы: воздействие непрерывным светом (CL – continuous light) и последовательность импульсов различной длительности и скважности (протокол FRR). Интенсивность действующего света составляла 20 000, 30 000 и 50 000 мкмоль·квант·м⁻²·с⁻¹ независимо от режима

работы. В качестве источников насыщающего света служили светодиоды повышенной яркости CREE XLAMP с номинальной длиной волны 450 нм, сигнал флуоресценции регистрировали фотодиодом PIN 3CD. При работе по протоколу FRR использовали насыщающие импульсы длительностью 1 мкс, изменяя интервалы между импульсами: 1, 4, 9, 19, 29 и 49 мкс. Длительность измерения всегда составляла 1 секунду. С помощью указанных протоколов регистрировали кривые индукции флуоресценции хлорофилла (КИФХ) или ОJIP-кривые клеток фитопланктона. Анализ КИФХ выполнялся с помощью программы ruPhotoSyn [2].

Исследование состояло из трех последовательных этапов. На первом этапе проводили регистрацию КИФХ клеток лабораторной тест-культуры *Chlorella sorokiniana*. Культуру предварительно разбавляли до концентрации около 10 мг/л хлорофилла. Клетки *Chlorella sorokiniana* выращивали на 50 %-ой среде Тамия со световым режимом 12–12 часов при постоянном перемешивании и температурном режиме.

На втором этапе снимали КИФХ для клеток природного пресноводного фитопланктона. Пробы воды отбирали в сентябре из реки Крынка около Ханженковского водохранилища (рис. 1, А), в лабораторных условиях проводили концентрирование фитопланктона путем фильтрования воды через ацетилцеллюлозные мембранные фильтры с диаметром пор 0,6 мкм под очень слабым давлением, чтобы не повредить клетки. Фитопланктон аккуратно смывали с фильтров и разбавляли до концентрации 10 мг/л – сопоставимой с лабораторной тест-культурой зеленых водорослей. Высокие концентрации хлорофилла были выбраны для получения стабильного, интенсивного сигнала флуоресценции, равные концентрации выбирали для возможности сопоставления КИФХ лабораторного и природного фитопланктона, а также для оценки вклада различных видов клеток водорослей на форму кривой и стабильность сигнала.



Рис. 1. Карта мониторинговых точек: А) место полевых испытаний флуориметра на реке Кальмиус; Б) место отбора пробы воды из реки Крынка

На третьем этапе исследования проводили натурные испытания в природной среде с малым содержанием фитопланктона, чтобы оценить возможности работы по протоколу FRR. В качестве тестового водного объекта была выбрана южная часть русла реки Кальмиус до места впадения реки Кальчик (рис. 1, Б) в летний период.

Все полученные КИФХ нормировались на значение минимальной флуоресценции (F_0), чтобы наглядно представить степень насыщения фотосистем II при освещении по разным измерительным протоколам.

Результаты исследования. Лабораторная культура *Chlorella sorokiniana*. При воздействии постоянного света (CL) форма КИФХ значительно отличалась (рис. 2–4). При интенсивности 20 тыс. мкмоль·квант·м⁻²·с⁻¹ для CL происходило сильное насыщение фотосистем на начальном участке кривой, которое приводило к снижению амплитуды пика P и более раннему выходу кривой на максимум (рис. 2).

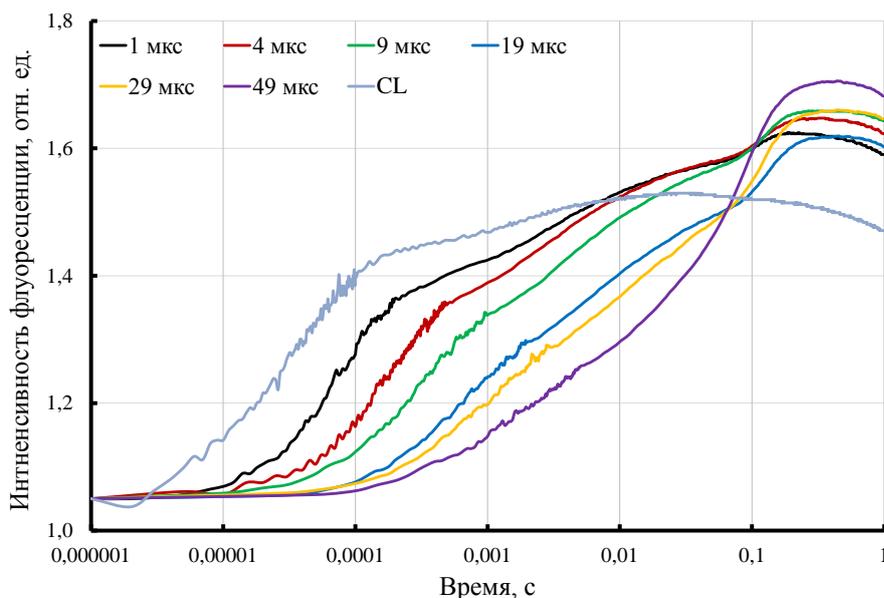


Рис. 2. Кривые индукции флуоресценции клеток *Chlorella sorokiniana* при 20 тыс. мкмоль·квант·м⁻²·с⁻¹

При увеличении интенсивности действующего света до 30 тыс. мкмоль·квант·м⁻²·с⁻¹ увеличивалась разница между измерениями при постоянном свете и с помощью FRR (рис. 3). По-прежнему сохраняется четкое распределение между отдельными протоколами FRR в фазе OJ в зависимости от суммарного количества передаваемого на фотосистемы II света. Значения F_m также не отличались для всех протоколов. Максимум интенсивности флуоресценции при паузе в 19 мкс между насыщающими импульсами достоверно не отличался от остальных проб. Отношение F_v/F_m для всех протоколов также колебалось в пределах от 0,35 до 0,4.

Применение различной скважности импульсов при постоянной амплитуде насыщающих пиков в протоколе FRR предполагает разное суммарное количество световой энергии, которое будет передано фотосистемам. Зависимость между скважностью и интенсивностью флуоресценции хорошо прослеживается для монокультуры водорослей и согласуется с литературными данными [5]. Чем меньше скважность импульсов, тем интенсивнее происходит насыщение в фазе OJ (рис. 2). При этом, отношение F_v/F_m сохранялось равным для всех вариантов протокола и колебалось в пределах от 0,35 до 0,4. Это хорошо прослеживается по значению F_m , которое при нормировании всех кривых на F_0 , не отличается для протоколов FRR.

На максимальной интенсивности действующего света 50 тыс. мкмоль·квант·м⁻²·с⁻¹ происходило увеличение пика J с уменьшением скважности импульсов (рис. 4). В отличие от более низких интенсивностей измерительного света, при 50 тыс. мкмоль·квант·м⁻²·с⁻¹

наблюдали разделение пиков Р в зависимости от протокола FRR. При скважности в 1 мкс получали наиболее низкие значения F_m , а при 29 и 49 мкс – наибольшие. КИФХ, полученные при постоянном измерительном свете, показывали перенасыщение фотосистем, что выражалось в амплитуде пика J, сопоставимого с F_m .

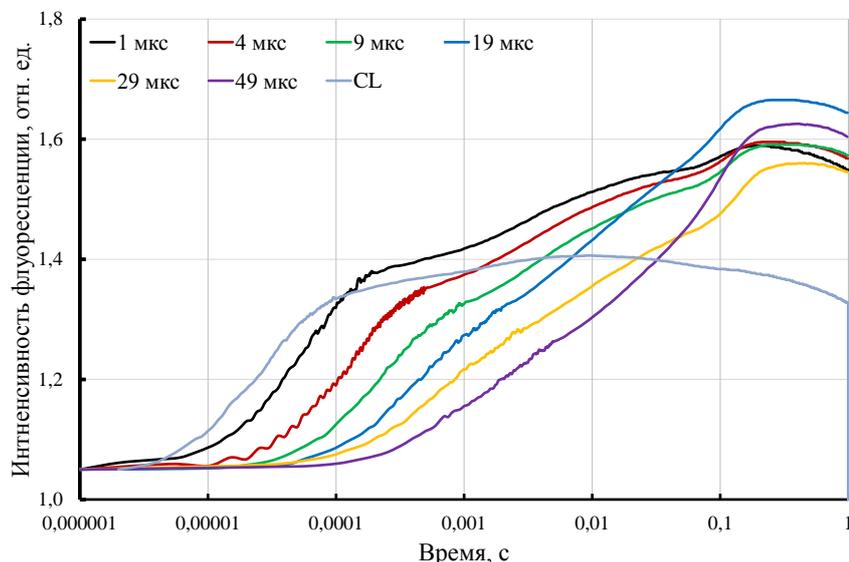


Рис. 3. Кривые индукции флуоресценции клеток *Chlorella sorokiniana* при 30 тыс. мкмоль·квант⁻²·с⁻¹

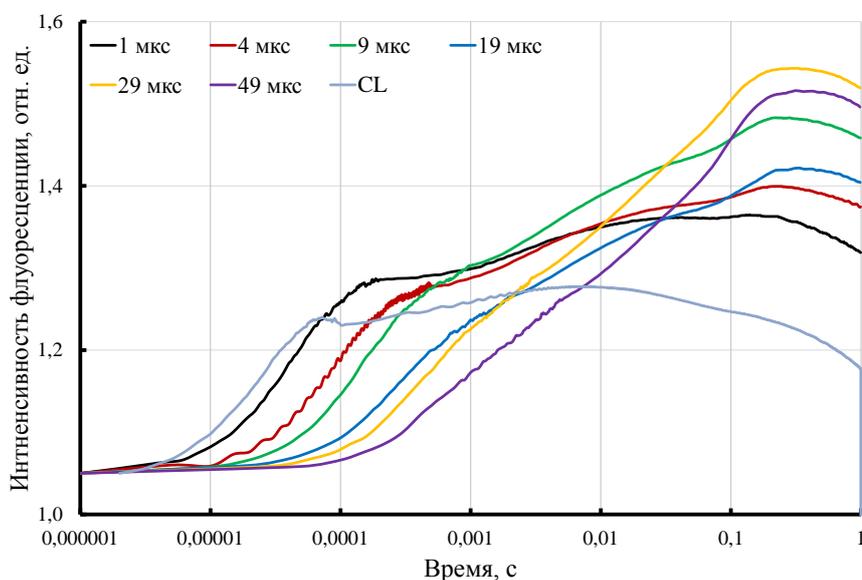


Рис. 4. Кривые индукции флуоресценции клеток *Chlorella sorokiniana* при 50 тыс. мкмоль·квант⁻²·с⁻¹

Таким образом, для клеточной монокультуры с высоким содержанием хлорофилла достаточно интенсивности в 20 тыс. мкмоль·квант⁻²·с⁻¹ со скважностью насыщающих импульсов 1–9 мкс. При увеличении пауз между импульсами, форма кривых изменяется и пики J и I менее выражены. Увеличение интенсивности света до 50 тыс. мкмоль·квант⁻²·с⁻¹ приводит к перенасыщению фотосистем, увеличению амплитуды пика J и снижению максимума флуоресценции.

Природный фитопланктон из р. Крынка. В пробах воды из реки Крынка к доминантам можно отнести представителей рода *Amphiphora*, в частности *Amphiphora paludosa*. Также в пробах выявлены представители родов *Amphora*, *Synedra*, *Nitzschia*, *Oscillatoria*, *Oocystis*, *Scenedesmus* и *Euglena*, которые вместе с *Amphiphora* формировали ядро альгофлоры в исследуемый период. Все исследования проводились в лабораторных условиях на предварительно сконцентрированных пробах фитопланктона. Преобладание диатомей в р. Крынка определяло форму КИФХ (рис. 5–7).

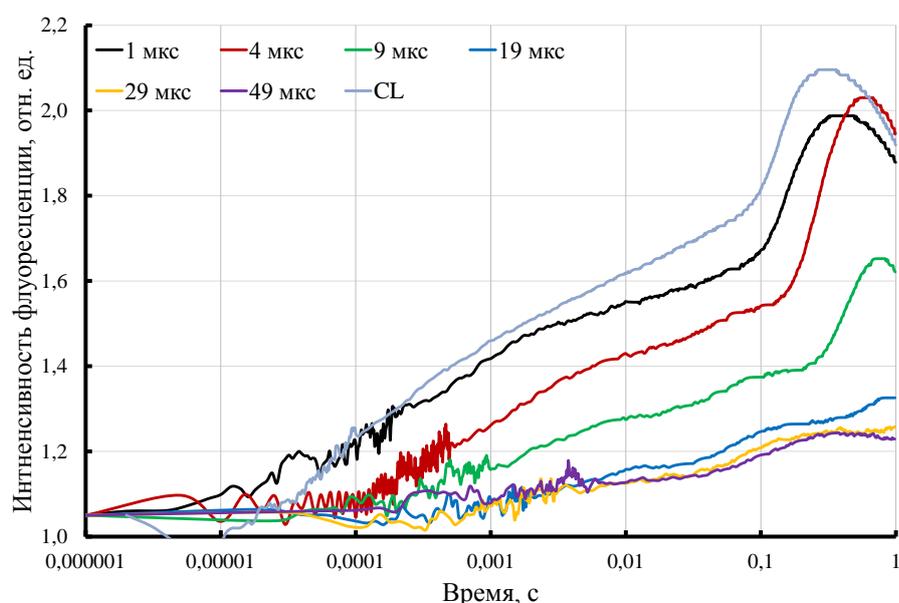


Рис. 5. Кривые индукции флуоресценции природного фитопланктона из реки Крынка при 20 тыс. мкмоль·квант·м⁻²·с⁻¹

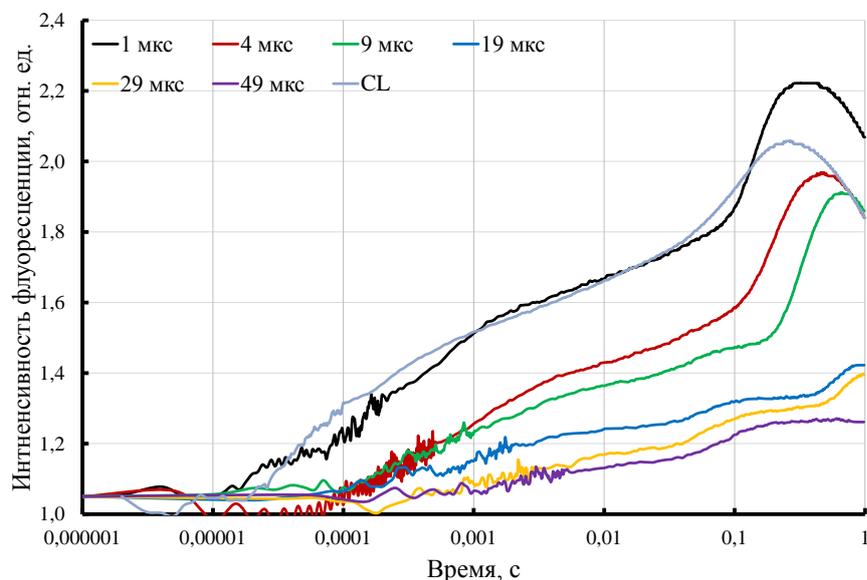


Рис. 6. Кривые индукции флуоресценции природного фитопланктона из реки Крынка при 30 тыс. мкмоль·квант·м⁻²·с⁻¹

Независимо от интенсивности действующего света пики J и I были слабо выражены, а пик P наоборот четко определялся и не образовывал плато, что было характерно для лабораторной культуры. Кроме того, по причине слабовыраженного

пика J и низкой интенсивности флуоресценции в фазе OJ происходило увеличение отношения сигнал/шум, что проявляется на кривых в виде сильных колебаний сигнала.

В отличие от лабораторной монокультуры, для природного фитопланктона были характерны сходные формы кривых при измерении по протоколам FRR и на постоянном свете. При интенсивности 20 тыс. мкмоль·квант·м⁻²·с⁻¹ кривая при CL не отличается от кривой, зарегистрированной по протоколу FRR со скважностью импульсов в 1 мкс (рис. 5). Отношение F_v/F_m составляло около 0,5.

При интервале в 4 мкс получали значения F_m сходные с протоколами CL и FRR с 1 мкс между импульсами, но насыщение на участке OJ было недостаточным. Протоколы FRR с интервалами 19, 29 и 49 мкс не насыщали фотосистемы II, отношение F_v/F_m не превышало 0,22, поскольку F_m оставался низким.

При повышении интенсивности действующего света до 30 тыс. мкмоль·квант·м⁻²·с⁻¹ кривые можно разделить на три группы (рис. 6). К первой можно отнести КИФХ полученные при действии постоянного света и при скважности импульсов 1 мкс. F_v/F_m для данных проб составляло около 0,5. Форма кривых не отличалась от КИФХ при 20 тыс. мкмоль·квант·м⁻²·с⁻¹. Ко второй группе можно отнести протоколы с паузами в 4 и 9 мкс между импульсами. Форма таких кривых не изменялась, происходило общее снижение интенсивности флуоресценции. F_v/F_m для данных проб колебалось в пределах 0,47–0,5. К третьей группе можно отнести протоколы, не обеспечивающие должного насыщения фотосистем. При интервалах в 19 и 29 мкс отдельные пики кривых идентифицировались, а при 49 мкс выделить пики J и I трудно.

Повышение интенсивности действующего света до 50 тыс. мкмоль·квант·м⁻²·с⁻¹ приводило к усилению отношения сигнал/шум на начальном участке кривых (рис. 7). Наиболее показательны кривые для интервалов 1 и 9 мкс, где около пика J происходило сильно зашумление сигнала.

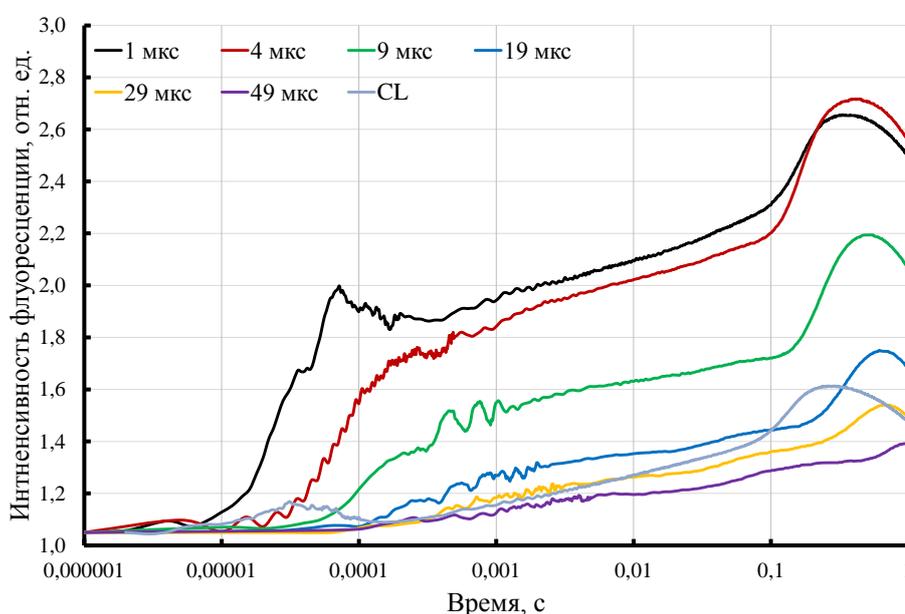


Рис. 7. Кривые индукции флуоресценции природного фитопланктона из реки Крынка при 50 тыс. мкмоль·квант·м⁻²·с⁻¹

На высокой интенсивности действующего света засветка постоянным насыщающим светом по результату сопоставима с действием протоколов FRR со скважностью импульсов 19, 29 и 49 мкс. Как и при 30 тыс. мкмоль·квант·м⁻²·с⁻¹ пики

индукционных кривых слабо определялись при интервале в 49 мкс, а отношение F_v/F_m не превышало 0,3. Для непрерывного света и протоколов с 19 и 29 мкс паузами квантовый выход не превышал 0,4. Тогда как для интервалов 1 и 9 мкс параметр F_v/F_m составлял около 0,6–0,66.

При работе с природными пробами воды с высоким содержанием хлорофилла наиболее подходящими являются протоколы FRR с интервалами от 1 до 9 мкс, поскольку обеспечивают насыщение ФС II. Отдельное внимание необходимо обращать на видовой состав фитопланктона, который определяет форму КИФХ и является важным фактором при подборе протокола измерений. На примере фитопланктона из р. Крынка видно как преобладание диатомей влияет на результаты измерений в сравнении с монокультурой зеленых микроводорослей *Chlorella sorokiniana*.

Природный фитопланктон из реки Кальмиус. Доминантными представителями альгофлоры на исследуемом участке русла р. Кальмиус являлись представители родов *Cyclotella* и *Stephanodiscus*. Также были выявлены представители родов *Chlorella*, *Scenedesmus* и *Euglena*. Измерения проводились непосредственно в русле реки без отбора проб. Прибор погружали в воду и выполняли измерения. Из-за течения концентрация хлорофилла колебалась около 4–5 мг/л. Для летнего периода такие концентрации можно считать высокими, что является следствием теплого сезона. Кроме того, измерения проводили в непосредственной близости к устью реки (рис. 1, Б), где количество фитопланктона обычно выше за счет накопления биомассы в русле реки и за счет ее притоков, в том числе и водохранилищ. Также стоит учитывать, что в данных условиях не было никакой предварительной темновой адаптации образцов, что было возможно для лабораторных испытаний на предыдущих этапах исследования.

Измерения проводились только для интенсивности 50 тыс. мкмоль·квант·м⁻²·с⁻¹, поскольку при меньших количествах измерительного света отношение сигнал/шум не позволяло качественно зарегистрировать форму кривых. Результаты измерений представлены на рисунке 8.

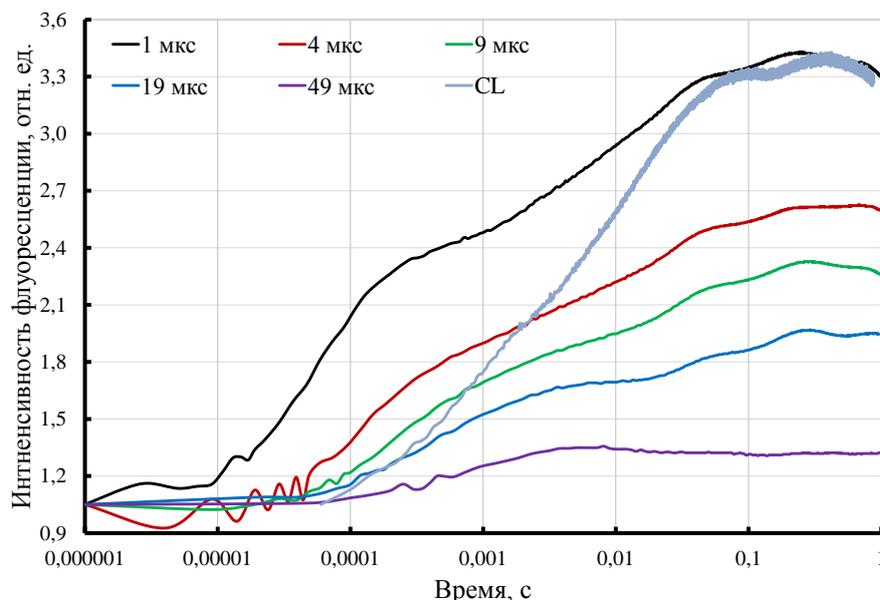


Рис. 8. Кривые индукции флуоресценции природного фитопланктона из реки Кальмиус при 50 тыс. мкмоль·квант·м⁻²·с⁻¹

При регистрации кривых с помощью непрерывного импульса света (CL) не происходило насыщения на начальной фазе возбуждения. Разница хорошо видна при сравнении с протоколом FRR с интервалов в 1 мкс. Для FRR фаза OJ четко выражена, тогда как при CL данный пик сглаживается и не определяется. При этом значения F_m в обоих случаях равны. В зависимости от паузы между импульсами в протоколе FRR изменяется амплитуда сигнала флуоресценции, но форма кривых индукции постоянна. Исключение составляет протокол с интервалом в 49 мкс, где суммарного количества световой энергии недостаточно, чтобы индуцировать появление пика P.

По пигментному составу доминанты природного фитопланктона в реках Кальмиус и Крынка близки. Возможно, значительная разница в форме кривых обуславливается отсутствием темновой адаптации при натуральных испытаниях. Кроме того, испытания прибора не предполагали определения параметров водной среды: физико-химического состава, температурного режима и проч., что не входило в задачи исследования.

Заключение. Для регистрации кривых индукции флуоресценции хлорофилла природного фитопланктона подходят протоколы FRR с насыщающими импульсами длительностью 1 мкс и интенсивностью 20–30 тыс. мкмоль квант $\text{м}^{-2} \text{с}^{-1}$ при паузе между последовательными импульсами в пределах 1–9 мкс, что обеспечивает достаточное насыщение фотосинтетического аппарата клеток. При полевых испытаниях выявлено влияние факторов среды на форму кривых индукции, в частности освещенности и отсутствия темновой адаптации для клеток фитопланктона. По итогам испытаний в р. Кальмиус выявлена необходимость усиления чувствительности детектора прибора для обеспечения более точной регистрации флуоресценции и снижения отношения сигнал/шум.

Исследования выполнены в рамках государственного задания «Разработка интеллектуальных систем анализа и прогнозирования состояния природно-технических объектов» (номер госрегистрации 124012400344-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Assessment of phytoplankton photosynthetic efficiency based on measurement of fluorescence parameters and radiocarbon uptake in the Kara Sea / S. A. Mosharov, V. M. Sergeeva, V. V. Kremenetskiy [et al.] // Estuarine, Coastal and Shelf Science. – 2019. – Vol. 218. – P. 59-69. – DOI 10.1016/j.ecss.2018.12.004.
2. Chlorophyll fluorescence induction and relaxation system for the continuous monitoring of photosynthetic capacity in photobioreactors / T. Antal, I. Konyukhov, A. Volgusheva [et al.] // Physiologia Plantarum. – 2019. – Vol. 165, No 3. – P. 476-486. – DOI: 10.1111/pp1.12693.
3. Fluorimetric analysis of the impact of coal sludge pollution on phytoplankton / S.V. Bepalova, S.M. Romanchuk, S.V. Chufitskiy [et al.] // Biophysics. – 2020. – Vol. 65, No 5. – P. 850–857. – DOI: 10.1134/s0006350920050024.
4. Kaiblinger C. Application of fast repetition rate fluorometry to phytoplankton photosynthetic parameters in freshwaters / C. Kaiblinger, M.T. Dokulil // Photosynth Res. – 2006. – Vol. 88, No 1. – P. 19-30. – DOI: 10.1007/s11120-005-9018-8.
5. Kolber Z.S. Measurements of variable chlorophyll fluorescence using fast repetition rate techniques: defining methodology and experimental protocols / Z.S. Kolber, O. Prasil, P.G. Falkowski // Biochim Biophys Acta. – 1998. – P. 88-106.
6. Raateoja M.P. Fast repetition rate fluorometry (FRRF) measuring phytoplankton productivity: a case study at the entrance to the Gulf of Finland, Baltic Sea / M. P. Raateoja // Bor. Environm. Res. – 2004. – Vol. 9, No 3. – P. 263-276.
7. Repetition Rate Fluorometry (FRRF) Derived Phytoplankton Primary Productivity in the Bay of Bengal / Y. Wei, X. Zhao, X. Zhao [et al.] // Front. Microbiol. – 2019. – Vol. 10. – DOI: 10.3389/fmicb.2019.01164.
8. Interpretation of fast repetition rate (FRR) fluorescence: signatures of phytoplankton community structure versus physiological state / D.J. Suggett, C.M. Moore, A.G. Hickman, J. Richard // Marine Ecology Progress Series. – 2009. – Vol. 376, No 1. – P. 1-19.

9. Биомониторинг поверхностных вод в условиях антропогенной нагрузки на примере реки Кальмиус / С.В. Беспалова, С.В. Чуфицкий, С.М. Романчук, А.С. Кривякин // Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки. – 2018. – № 3–4. – С. 137–145.
10. Воздействие сточных вод угольных шахт на качество воды реки Ольховая / С.В. Беспалова, С.В. Чуфицкий, С.М. Романчук, О.Н. Саакян // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. – 2018. – №3–4. – С. 152–159.

Поступила в редакцию 22.11.2024 г.

APPROBATION OF METHODS FOR FLUORIMETRIC DETERMINATION OF PHOTOSYNTHETIC ACTIVITY OF PHYTOPLANKTON CELLS

S.V. Chufitsky, R.I. Gorbunov, S.M. Romanchuk, E.A. Anikina

Various FRR protocols were tested for registration of fluorescence induction curves of phytoplankton chlorophyll on a laboratory test culture *Chlorella sorokiniana*, as well as on cells of natural phytoplankton from the Kalmius and Krynka rivers. The results of successful field tests on the registration of fluorescence induction curves at the intensity of saturating pulses of 20, 30 and 50 thousand $\mu\text{mol} \cdot \text{quanta} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ with a duration of 1 μs with different time intervals: 1, 4, 9, 19, 29 and 49 μs with a total measurement duration of 1 second. It is shown that FRR protocols with pulse intervals of 1, 4 and 9 μs are the most suitable for measuring fluorescence in natural conditions.

Keywords: fluorescence, chlorophyll, fluorescence induction curve, phytoplankton, Kalmius River, Krynka River.

Чуфицкий Сергей Викторович

старший преподаватель кафедры физиологии и биофизики ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: chufitsky@donnu.ru
ORCID: 0009-0006-6126-7958
AuthorID: 1017035

Chufitskiy Sergey Viktorovich

senior lecturer of Physiology and Biophysics Department,
Donetsk State University, Donetsk, DPR, RF.

Горбунов Руслан Игоревич

ведущий инженер научно-исследовательской части ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: r.gorbunov@donnu.ru

Gorbunov Ruslan Igorevich

Lead engineer,
Donetsk State University, Donetsk, DPR, RF.

Романчук Сергей Михайлович

кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник научно-исследовательской части ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: s.romanchuk@donnu.ru
AuthorID: 1194977

Romanchuk Sergey Mikhailovich

candidate of technical sciences,
Donetsk State University, Donetsk, DPR, RF.

Аникина Елизавета Александровна

стажер-исследователь научно-исследовательской части, студент ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: elizavetaalexandrovna2505@yandex.ru
ORCID: 0009-0001-4398-0307
AuthorID: 1252375

Anikina Elizaveta Aleksandrovna

intern-researcher, student,
Donetsk State University, Donetsk, DPR, RF.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ АЛЮМО-КОБАЛЬТОВОЙ ШПИНЕЛИ МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

© 2024. А. Н. Шавшина, А. В. Кара, О. Ю. Светлаков, С. В. Журавлев

Экспериментально проанализировано взаимодействие в системе $\text{CoSO}_4 - \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Na}_2\text{O}_2$. Установлено, что достаточно высокая температура, которая достигается во фронте самораспространяющегося взаимодействия (СРВ), перестройка кристаллических решеток реагирующих веществ, образование новых кристаллических структур, а также выделение кислорода способствуют образованию оксидов в весьма реакционном состоянии с малыми размерами частиц. Данные рентгенофазового анализа продукта взаимодействия подтверждает образование фазы CoAl_2O_4 .

Ключевые слова: самораспространяющееся взаимодействие; рентгенофазовый анализ; шпинель; наночастица; экзотермический эффект.

Введение. Одним из основных направлений химического синтеза неорганических соединений является получение наноструктурных материалов со структурой шпинелей. Эти соединения используются в качестве составляющих для новых функциональных материалов.

Шпинели характеризуются широкой изоморфной емкостью, что позволяет варьировать их состав и свойства в широком диапазоне. Общая формула нормальной шпинели $\text{A}[\text{B}]_2\text{O}_4$, где А и В – ионы двухвалентного и трехвалентного металлов, занимающие соответственно тетраэдрические и октаэдрические участки. Среди этих материалов выделяются наноконпозиты на основе алюминатов (Al_2XO_4), где Х – двухвалентный 3d-металл, которые обладают такими преимуществами как большая площадь поверхности, высокое механическое и термическое сопротивление, термическая стабильность, гидрофобность, высокая температура плавления, низкая температура спекания, а также сочетание большой ширины запрещенной зоны (Eg) с высокой оптической прозрачностью [1].

Два фактора определяют, какие комбинации атомов могут привести к образованию структуры типа шпинели:

- а) общий формальный катионный заряд;
- б) относительные размеры катионов по сравнению друг с другом и с анионом.

Шпинели кристаллизуются в кубической системе, образуя в основном октаэдрические кристаллы. В элементарной ячейке 32 аниона кислорода образуют плотную кубическую упаковку с 64 тетраэдрическими пустотами (катионами занято 8) и 32 октаэдрическими (катионами занято 16). По характеру распределения катионов в занятых тетраэдрических и октаэдрических позициях выделяют следующие типы шпинелей:

- нормальные (8 тетраэдров занято катионами A^{2+} , 16 октаэдров – катионами B^{3+})
- обращенные (8 тетраэдров занято B^{3+} , 16 октаэдров – 8 B^{3+} и 8 A^{2+} , причём катионы B^{3+} и A^{2+} в октаэдрических пустотах могут распределяться как статистически, так и упорядоченно)
- промежуточные.

Нормальная структура свойственна MgAl_2O_4 , ZnFe_2O_4 , FeAl_2O_4 , $(\text{MnFe})\text{Al}_2\text{O}_4$ и др. Обращенная структура характерна для MgFe_2O_4 , Fe_2TiO_4 и др [2]. Известно большое

число минералов с промежуточным типом структуры. К структурному типу шпинели относятся структуры некоторых сульфидов состава RX_2S_4 , где R^{2+} – Co, Ni, Fe, Cu, а X^{3+} – Co, Ni, Cr. Искажённую структуру шпинели имеет маггемит ($g\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Все шпинели характеризуются высокотемпературными условиями образования, поэтому метод самораспространяющегося взаимодействия (СРВ) представляет собой особый интерес [3]. Применение СРВ позволяет существенно сократить время технологического процесса и снизить требования к его аппаратному оформлению. Также следует отметить, что особенностью СРВ является высокая скорость саморазогрева компонентов в перемещающемся фронте превращений [4].

Особый интерес представляют самораспространяющиеся реакции на основе пероксидных соединений натрия с сульфатами металлов.

Постановка задачи, метод решения. Целью данной работы является исследование механизма экзотермического взаимодействия в тройной системе $\text{CoSO}_4 - \text{Al}_2(\text{SO}_4)_2 - \text{Na}_2\text{O}_2$.

Ранее было обнаружено [5, 6], что в результате самораспространяющегося взаимодействия (СРВ) в системах $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MeSO}_4\text{-NaO}_2$ (где Me – Zn^{2+} , Ni^{2+}) получают оксиды железа и цинка (никеля) повышенной активности, способные реагировать с образованием MeFe_2O_4 . Достаточно высокая температура, которая образуется во фронте СРВ, достигающая несколько сот градусов, перестройка кристаллических решеток реагирующих веществ, образование новых кристаллических структур, а также выделение кислорода способствуют образованию этих оксидов в весьма реакционном состоянии с малыми размерами частиц. Образующийся Na_2SO_4 играет роль реагента для покрытия поверхности частиц, тем самым препятствуя агрегации и диффузионному спеканию частиц [7]. Есть предположение, что в системах $\text{MeSO}_4 - \text{Al}_2(\text{SO}_4)_2 - \text{Na}_2\text{O}_2$ также могут формироваться оксиды повышенной активности, которые могут при взаимодействии между собой во фронте горения образовывать структуры шпинели MeAl_2O_4 .

Для изучения твердофазных реакций, протекающих в системе $\text{CoSO}_4 - \text{Al}_2(\text{SO}_4)_2 - \text{Na}_2\text{O}_2$, использовались следующие методы:

- рентгенофазовый анализ (РФА);
- электронная микроскопия;
- дифференциально-термический анализ (ДТА).

Фазовый состав изучали на рентгеновском дифрактометре HAOYUAN DX-27MINI (Cu-K α излучение 1,54056 Å) с шагом сканирования 0,02°, в интервале значений θ от 10° до 60°. Качественный анализ фазового состава осуществляли с помощью базы данных PDF-2 в программном комплексе Jade 6.5.

Микрофотографии образца были получены на растровом электронном сканирующем микроскопе TESCAN AMBER GMH, позволяющем получать изображения поверхности образца разрешением 1.3 нм при ускоряющем напряжении 1 кВ.

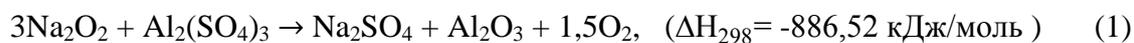
Для съемки использовался детектор обратно отраженных электронов LE BSE для получения изображений поверхности непроводящих материалов с высокими разрешением, контрастностью и без артефактов, вызванных накоплением заряда.

Детекторы LE-BSE способны регистрировать отражённые электроны с энергией менее 1 кэВ и обладают высокой эффективностью и скоростью работы при энергиях электронного пучка ниже 3 кэВ.

Анализ результатов. В качестве исходных реагентов, для синтеза алюмо-кобальтовой шпинели, использовали кристаллогидраты сульфатов кобальта и алюминия

квалификации «ХЧ» и «Ч», соответственно. Выбор марки реактивов определяли имеющимися возможностями и требованиям к поставленным в работе задачам.

Образование шпинели алюмината кобальта в системе $\text{CoSO}_4\text{--Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{--Na}_2\text{O}_2$ можно представить следующими термодинамически обоснованными основными уравнениями:



Соли исходных компонентов предварительно высушивали в вакуумно-сушильном шкафу. Гептагидрат сульфата кобальта медленно дегидратируется при температуре около 100 °С и становится безводным при 250 °С.

18-водный кристаллогидрат сульфата алюминия теряет воду при нагревании, образуя формы: 150 °С – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$; 160 °С – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$; 250 °С – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$; 420 °С – полностью безводную.

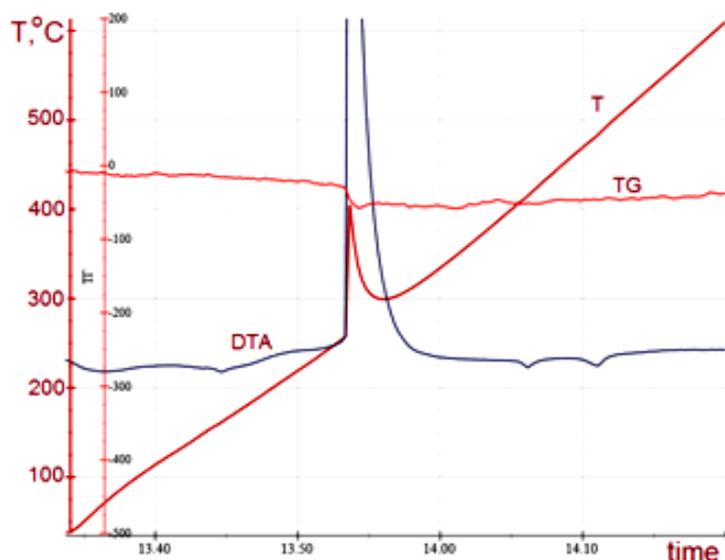
При сушке кристаллогидратов, сначала идет испарение капельножидкой воды, подобное испарению с поверхности раствора. После этого между веществом и газовой фазой устанавливается равновесие. Кристаллогидрат существует при определенном парциальном давлении 41,06 Па. Особенно быстро высушивание будет проходить при давлении, близком к 4,2 Па. При давлении паров воды от 4,2 до 3,3 Па гексагидрат будет переходить в тетрагидрат, а от 3,3 Па и ниже – в дигидрат. У каждого кристаллогидрата имеется своя область существования, определяемая упругостью пара в окружающем воздухе и упругостью пара, которую может создать кристаллогидрат. Температура сушки должна быть ниже температуры разрушения кристаллогидрата, так как многие кристаллогидраты при нагревании распадаются и вещество образует раствор в своей кристаллизационной воде.

Степень сушки порошков, а также температуру начала взаимодействия между компонентами системы контролировали на установке для термогравиметрического (ТГ) и дифференциально-термического анализа (ДТА).

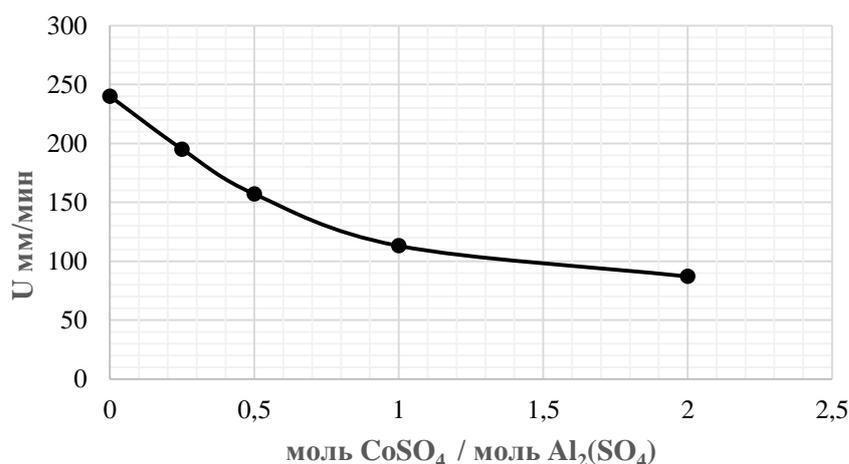
Начало взаимодействия в системе $\text{CoSO}_4\text{--Al}_2(\text{SO}_4)_2\text{--Na}_2\text{O}_2$ фиксируется на кривой ДТА при 260 °С в виде сильного экзотермического эффекта, который сопровождается резкой потерей массы, обусловленной выделением пероксидного кислорода (рис.1).

Для приготовления таблетки полученные безводные соли тщательно перетирали в агатовой ступке и смешивали с пероксидом натрия в мольном соотношении 1:1:4 в перчаточном боксе, во избежание обводнения порошков. Из полученной смеси порошков прессовали таблетку диаметром 23 мм и высотой 13–15 мм на ручном гидравлическом прессе при давлении прессования 0,75 т/см². Применяли ступенчатое прессование для облегчения выхода воздуха из материала и обеспечения более высокой плотности и более равномерной пористости по длине образца.

Спрессованную таблетку взвешивали, измеряли геометрические размеры. Реализацию самораспространяющегося взаимодействия осуществляли на воздухе. Линейную скорость СРВ определяли исходя из длины образца и времени реакции после инициирования процесса СРВ тонкой керамической пластинкой, разогретой до 800 °С, которую прикладывали к торцевой поверхности цилиндрического образца. За перемещением фронта реакции наблюдали по внешним изменениям состояния боковой поверхности образца.

Рис. 1. Кривые ДТА и ТГ системы $\text{CoSO}_4 - \text{Al}_2(\text{SO}_4)_2 - \text{Na}_2\text{O}_2$

Скорость распространения фронта горения в системе $\text{CoSO}_4 - \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Na}_2\text{O}_2$ по экспериментальным данным составила 113 мм/мин. Зависимость скорости от соотношения солей в этой системе приведена на рисунке 2.

Рис. 2. Зависимость скорости горения от количества CoSO_4 в системе $\text{CoSO}_4 - \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Na}_2\text{O}_2$

Поскольку скорость распространения фронта горения в двойной системе $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Na}_2\text{O}_2$ составила 240 мм/мин, то скорость в тройной системе $\text{CoSO}_4 - \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Na}_2\text{O}_2$ линейно уменьшается при увеличении в ней доли сульфата кобальта и возрастает с увеличением доли сульфата алюминия.

После охлаждения в эксикаторе таблетку взвешивали, измельчали и отмывали от сульфата натрия на воронке Бюхнера с вакуумным фильтром. Отмывку контролировали по качественной реакции хлорида бария с сульфатом натрия, добавляя несколько миллилитров раствора хлорида бария и фиксируя помутнение раствора с образованием нерастворимого осадка сульфата бария. Как только фильтрат перестал мутнеть, отмывку шпинели от сульфата натрия можно считать оконченной. Отмывку от сульфата натрия проводили с целью выделения основного продукта реакции и исключения наложения пиков на рентгенограмме.

РФА и анализ микроструктуры образцов проводили в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН), г. Москва.

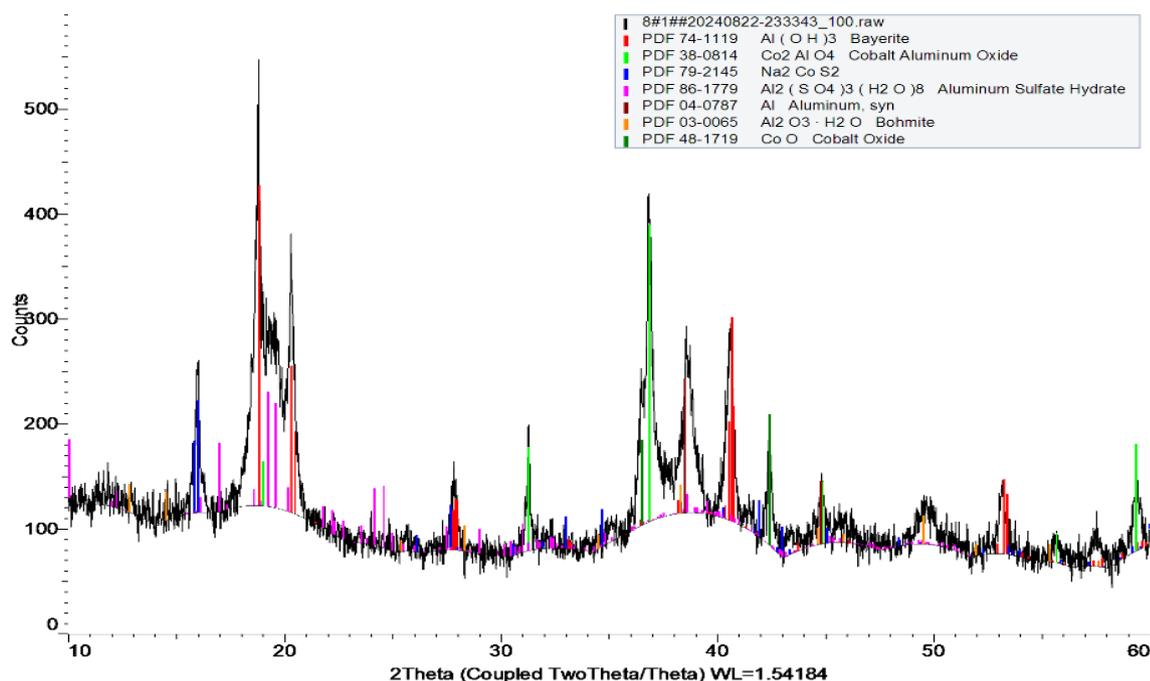


Рис. 3. Рентгенограмма продуктов СРВ в тройной системе $\text{CoSO}_4\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Na}_2\text{O}_2$ до прокаливания

По данным рентгенофазового анализа (рис. 3), в продуктах синтеза, помимо алюмокобальтовой шпинели, присутствуют гидроксиды алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ (байерит) и $\text{AlO}(\text{OH})$ (бёмит), оксид кобальта и гидратированный сульфат алюминия. Наличие пиков данных соединений указывает на то, что формирование шпинелей произошло не в полной мере.

Исследование микроструктуры продукта с применением растровой электронной микроскопии, доказывает образование наноразмерных частиц. На микрофотографии (рис. 4) присутствуют частицы, отличающиеся по форме и по размеру. Разный цвет частиц свидетельствует о неоднородности фазового состава (многофазности образца).

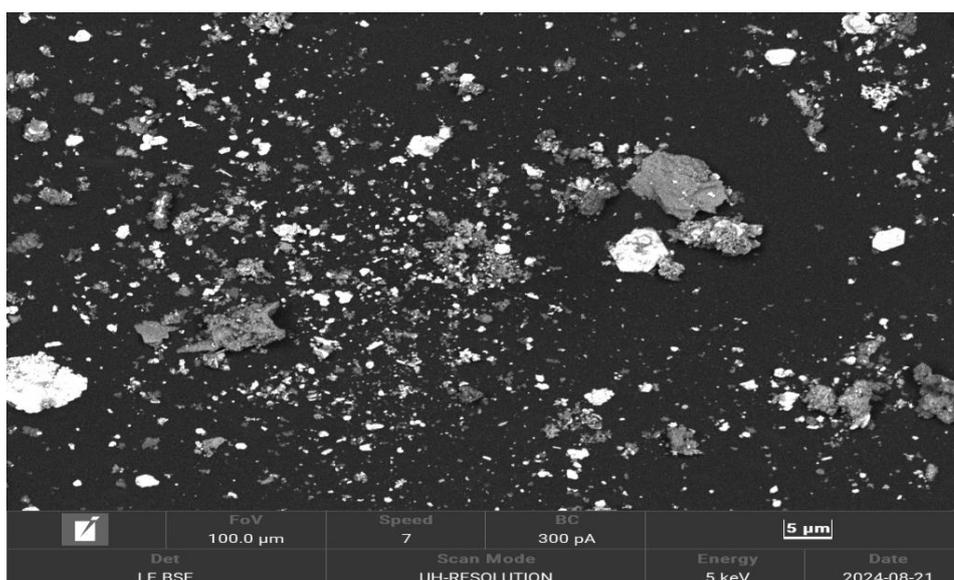


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение частиц продукта системы $\text{CoSO}_4\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Na}_2\text{O}_2$

В работе [8] по изучению возможности синтеза сложных оксидов методом СРВ было обнаружено, что основными параметрами, влияющими на формирование структуры шпинели, являются температура и продолжительность нагрева после проведения синтеза. Поэтому для полноты проведения реакции и предполагаемого окончательного образования шпинели провели прокалику полученного продукта в муфельной печи при температуре 950 °С в течение двух часов (скорость нагрева 5 °С/мин.).

На дифрактограмме полученного образца после прокалики (рис. 5) присутствуют только пики, относящиеся к шпинельной фазе.

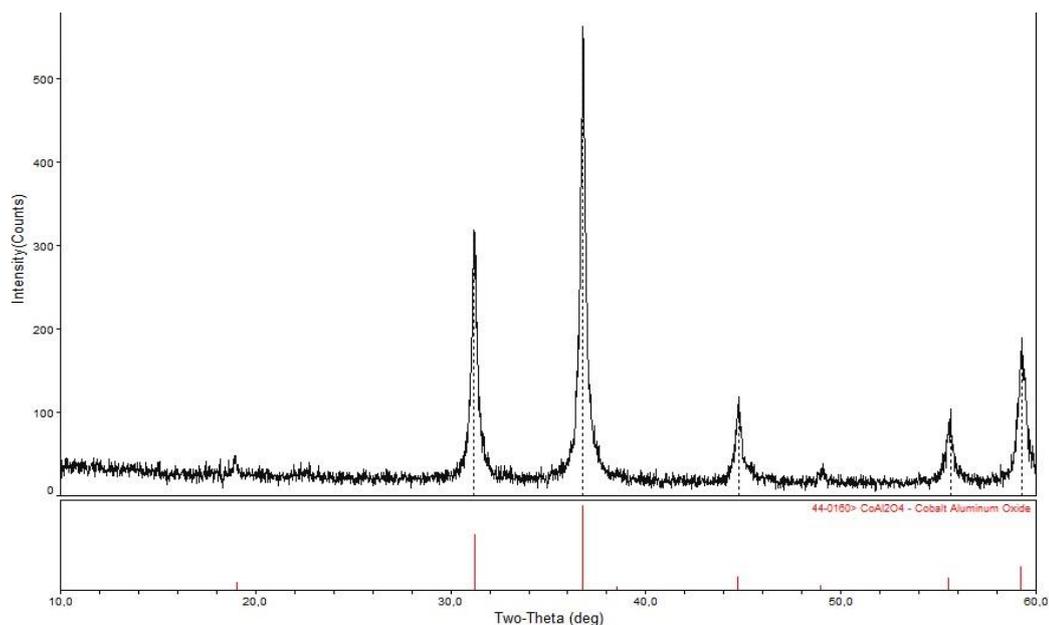


Рис. 5. Рентгенограмма образовавшийся алюмо-кобальтовой шпинели после прокаливания при 950 °С

Выводы. Методом самораспространяющегося взаимодействия с последующей отмывкой и высокотемпературным отжигом получена алюмо-кобальтовая шпинель CoAl_2O_4 . Образование примесных фаз на первом этапе синтеза связано, вероятно, с большим количеством теплофизических, геометрических, термодинамических и кинетических параметров, которые влияют на образования шпинели CoAl_2O_4 в процессе горения. С другой стороны, это создает перспективу в процессе дальнейших исследований получить однофазные образцы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ФГБНУ «НИИ «Реактивэлектрон».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Егорова, М.А. Технология полифункциональных оксисоединений на основе ферритов и хромитов переходных элементов: специальность 2.6.7 «Технология неорганических веществ»: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Егорова Марина Александровна; Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова – Новочеркасск, 2021. – 157 с.
2. Новые никель-кобальт-марганцевые шпинели / В. Д. Журавлев, Л. В. Ермакова, Е. А. Шерстобитова, В. Г. Бамбуров // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. – Москва, 2021. – Т. 496, № 1. – С. 21–24.
3. Синтез неорганических кобальтсодержащих пигментов шпинельного типа методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Н.И. Радишевская, А.Ю. Назарова, О.В. Львов, Н.Г. Касацкий // Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – Москва, 2020. – № 2. – С. 21-28.

4. Карпуничева, А. П. Порошковые материалы и способы их получения / А. П. Карпуничева, Д. А. Лебедева // Технический сервис машин. – Москва, 2020. – № 3(140). – С. 108-118.
5. Берестовая, А.А. Самораспространяющееся взаимодействие в системах $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{NiO} - \text{NaO}_2$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{NiSO}_4 - \text{NaO}_2$ / А.А. Берестовая, В.В. Шаповалов // Научные труды Донецкого национального технического университета. Серия: Химия и химическая технология. – Донецк, 2010. – №15(163). – С. 81-86.
6. Шаповалов, В. В. Анализ процесса образования феррита цинка при твердофазном обмене в системе $\text{ZnSO}_4\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Na}_2\text{O}_2$ в условиях динамического нагрева / В.В. Шаповалов, А.А. Берестовая // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. – Тверь, 2024. – № 3(57). – С. 50-67.
7. Берестовая, А. А. Термодинамический анализ процесса горения в оксидно- и пероксидно-солевых системах / А. А. Берестовая, В. В. Шаповалов // Научный вестник НИИГД «Респиратор». – Донецк, 2022. – № 2(59). – С. 26-33.
8. Новиков, В.А. Влияние температуры отжига на структуру шпинели CuCr_2O_4 / В.А. Новиков, И.А. Фирсова, Н. В Моисеев // Современные материалы, техника и технологии. – Курск, 2020. – № 2 (29). – С. 56-61.

Поступила в редакцию 23.10.2024 г.

INVESTIGATION OF THE MECHANISM OF FORMATION OF ALUMINA COBALT SPINEL BY THE METHOD OF SELF-PROPAGATING INTERACTION

A.N. Shavshina, A.V. Kara, O.Y. Svetlakov, S.V. Zhuravlev

The interaction in the $\text{CoSO}_4 - \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Na}_2\text{O}_2$ system was experimentally analyzed. It has been established that a sufficiently high temperature, which is reached in the front of the self-propagating interaction (SRV), the restructuring of the crystal lattices of reacting substances, the formation of new crystal structures, as well as the release of oxygen contribute to the formation of oxides in a very reactive state with small particle sizes. The data of the X-ray phase analysis of the interaction product confirms the formation of the CoAl_2O_4 phase.

Keywords: self-propagating interaction; X-ray phase analysis; spinel; nanoparticle; exothermic effect.

Шавшина Анна Николаевна

младший научный сотрудник Молодежной лаборатории, ФГБНУ «Научно-исследовательский институт «Реактивэлектрон», г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: laboratoriaotskm@mail.ru.
ORCID: 0009-0005-0400-9816
AuthorID: 1234875

Shavshina Anna Nikolaevna

Junior Researcher at the Youth Laboratory, FSBSI "Research Institute "Reactivelectron", Donetsk, DPR, Russian Federation.
E-mail: laboratoriaotskm@mail.ru
ORCID: 0009-0005-0400-9816
AuthorID: 1234875

Кара Анна Вячеславовна

младший научный сотрудник Молодежной лаборатории, ФГБНУ «Научно-исследовательский институт «Реактивэлектрон», г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: annushka_kara@mail.ru.
ORCID: 0009-0003-1576-8370
AuthorID: 1188222

Kara Anna Vyacheslavovna

Junior Researcher at the Youth Laboratory, FSBSI "Research Institute "Reactivelectron", Donetsk, DPR, Russian Federation.
E-mail: annushka_kara@mail.ru
ORCID: 0009-0003-1576-8370
AuthorID: 1188222

Светлаков Олег Юрьевич

младший научный сотрудник Молодежной лаборатории, ФГБНУ «Научно-исследовательский институт «Реактивэлектрон», г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: Nkam77@mail.ru
ORCID: 0009-0003-6351-3751

Svetlakov Oleg Yuryevich

Junior Researcher at the Youth Laboratory, FSBSI "Research Institute "Reactivelectron", Donetsk, DPR, Russian Federation.
E-mail: Nkam77@mail.ru
ORCID: 0009-0003-6351-3751

Журавлев Сергей Владимирович

научный сотрудник Молодежной лаборатории, ФГБНУ «Научно-исследовательский институт «Реактивэлектрон», г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: zhuravlyovserjik@mail.ru.
ORCID: 0009-0008-3035-5351

Zhuravlev Sergey Vladimirovich

Researcher at the Youth Laboratory, FSBSI "Research Institute "Reactivelectron", Donetsk, DPR, Russian Federation.
E-mail: zhuravlyovserjik@mail.ru.
ORCID: 0009-0008-3035-5351

К ВОПРОСУ О ПРИМЕНЕНИИ БАКТЕРИОЦИНОВ КАК ПЕРСПЕКТИВНОЙ ВОЗМОЖНОСТИ ЗАМЕНЫ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ СРЕДСТВ В АКВАКУЛЬТУРЕ

© 2024. В. Н. Шевченко, Т. А. Мальцева, Л. С. Головки

Аквакультура в последние годы является быстрорастущей отраслью сельского хозяйства. Интенсификация производства неизбежно приводит к бактериальным эпизоотиям, для борьбы с которыми на протяжении длительного времени использовались антибактериальные препараты. Нерациональное использование антибиотиков привело к формированию резистентности у патогенных штаммов, что требует разработки альтернативных методов борьбы. В последнее время интерес исследователей по всему миру к подобным методам возрос. Среди альтернативных методов выделяют применение пробиотиков, постбиотиков, бактериофагов и бактериоцинов. Настоящая работа содержит сведения о текущей ситуации с применением антибиотиков в России, а также характеристику бактериоцинов. Показано, что бактерии рода *Bacillus* являются многообещающей целью при разработке альтернативных способов борьбы с заболеваниями объектов аквакультуры.

Ключевые слова: аквакультура; бактериоцины; антибиотики; антимикробные пептиды; заболевания рыб.

Введение. Во всем мире организациями здравоохранения фиксируют изменения в модели питания человека за последние 50 лет, что необратимо приводит к росту показателей ожирения, регистрирования хронических заболеваний (в частности, сердечно-сосудистых) и рака. У 2 млрд человек фиксируется нехватка основных микроэлементов (железо, витамин А), 55 млн детей отстают в росте, а 2 млрд человек страдают ожирением или избыточной массой тела [1]. Возникновение этих заболеваний эксперты связывают с потреблением высококалорийной, высокожирной пищи с низким содержанием клетчатки и микроэлементов [2]. С целью нормализации ситуации проводятся обширные кампании по популяризации сбалансированного питания, в том числе обязательного употребления продукции аквакультуры и рыболовства.

Общемировые тенденции показывают, что аквакультура в последние годы является самой быстрорастущей отраслью сельского хозяйства, результатом деятельности которой являются пищевые ресурсы для человечества. В 1970 г. объемы производства в аквакультуре по данным Продовольственной и сельскохозяйственной организации Объединенных Наций (ФАО) составляли около 2,6 млн т продукции. К 2019 г. этот показатель составил 85,4 млн т рыбы и морепродуктов (без учета водных растений) [2], что демонстрирует существенную интенсификацию деятельности в отрасли.

Российская Федерация занимает десятое место в мире по объемам экспорта рыбы и морепродуктов (3,2 % от общего объема экспорта), на первом месте традиционно находится Китай (13,2 %). По данным Федерального агентства по рыболовству, производство аквакультуры в России в 2023 г. достигло 0,402 млн т, что демонстрирует устойчивый рост показателей (к примеру, в 2013 г. этот показатель составлял 0,155 млн т). Несомненно, интенсификация производства приводит к ряду трудностей, среди которых наиболее лимитирующие – заболевания объектов аквакультуры различной этиологии [3].

На протяжении длительного времени при выращивании рыбы для борьбы с заболеваниями использовались химические вещества, в особенности, антибиотики.

Нерациональное использование антимикробных препаратов приводит к формированию резистентности у патогенных штаммов, что является серьезной угрозой. Интеграция альтернативных антимикробных препаратов в аквакультуру является многообещающей стратегией для улучшения здоровья гидробионтов и устойчивости аквакультуры.

Цель исследования заключается в систематизации имеющихся сведений о бактериоционах для разработки подхода их применения в аквакультуре.

Методика. В работе использован сравнительно-аналитический метод исследований. Сбор информации осуществляли в доступных реферативных базах данных (E-library, Российская государственная библиотека, Science direct, Research Gate, Google academy, National Library of Medicine, онлайн-библиотека Wiley и др.). При поиске использовали ключевые слова: «аквакультура», «бактериоцины», «антибиотики», «антимикробные пептиды», «заболевания рыб» по отдельности и в различных комбинациях. Временной диапазон не устанавливали.

Результаты. Использование антибиотиков в аквакультуре. Антибиотики в аквакультуре используют повсеместно на разных этапах онтогенеза рыб: личинки [4], сеголетки [5], двухлетки [6]; трехлетки [7], производители [8]. Получаемый эффект, выражаемый в виде снижения частоты возникновения бактериальных заболеваний рыб и повышенной выживаемости, способствовал устойчивому распространению среди практикующих рыбоводов мнения, что применение антибиотиков возможно, как с целью лечения, так и с целью профилактики. Злоупотребление и нерегулируемое использование этих важных терапевтических агентов фиксируется по всему миру [9–10].

Неконтролируемое применение антибактериальных препаратов при производстве пищевых ресурсов представляет огромный риск для здоровья человека [11]. Применяемые антибиотики чаще всего являются препаратами широкого спектра действия, которые влияют и на полезную микрофлору желудочно-кишечного тракта [12]. Длительное и неправильное применение антимикробных препаратов способствует появлению резистентных штаммов [13]. Кроме того, их использование может привести к селекции резистентных бактерий и зоонозной передаче генов устойчивости микробиоте человека [14–15]. Способность бактерий к горизонтальному переносу генов только усугубляет складывающуюся ситуацию. Подтверждение этой способности было получено *in vitro*, когда бактерия *Lactobacillus plantarum* M345 смогла передать ген резистентности *Listeria monocytogenes* [16].

Ряд стран предпринимает меры по ограничению использования антибиотиков при выращивании рыбы [17].

Обнаружение панрезистентных бактерий у людей на сегодняшний день является важнейшей проблемой общественного здравоохранения, особенно потому, что эти организмы создают значительные проблемы при подборе вариантов лечения. Различные случаи выявления панрезистентных штаммов у людей [18] подчеркивают необходимость принятия эффективных стратегий по снижению антибиотикотерапии при производстве продуктов питания.

В аквакультуре России наблюдается серьезная угроза формирования устойчивых популяций бактериальных патогенов. Согласно Приказа Минсельхоза России от 19.12.2011 № 476 «Об утверждении перечня заразных, в том числе особо опасных, болезней животных, по которым могут устанавливаться ограничительные мероприятия (карантин)» список контролируемых бактериальных заболеваний объектов аквакультуры ограничивается следующими: аэромонозы лососевых и карповых рыб, миксобактериозы лососевых и осетровых рыб и псевдомоноз.

В отношении «карантинных» заболеваний рыб изданы отдельные нормативные правовые акты, регламентирующие деятельность хозяйствующих субъектов и специалистов органов исполнительной власти при выявлении соответствующей симптоматики у гидробионтов. Например, подпункт «б» пункта 30 Приказа Минсельхоза России от 14.04.2020 № 196 «Об утверждении Ветеринарных правил осуществления профилактических, диагностических, лечебных, ограничительных и иных мероприятий, установления и отмены карантина и иных ограничений, направленных на предотвращение распространения и ликвидацию очагов аэромонозов лососевых и карповых рыб» содержит следующие указания: «лечение больных рыб лекарственными препаратами для ветеринарного применения (антибактериальными средствами, к которым чувствителен возбудитель) согласно инструкциям по их применению». Вместе с тем, применение ветеринарных препаратов строго регламентировано, к использованию разрешен ограниченный список наименований (таблица 1).

Таблица 1

Перечень лекарственных препаратов, разрешенных к использованию в аквакультуре на территории Российской Федерации (на основании информации, представленной на портале Государственного реестра лекарственных средств для ветеринарного применения)

| № п/п | Торговое наименование препарата | Действующее вещество | Лекарственная форма | Фармакотерапевтическая группа, код анатомо-терапевтической химической классификации, рекомендованной ВОЗ* | Номер регистрационного удостоверения, дата государственной регистрации |
|-------|---------------------------------|----------------------------|---|---|--|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 1 | Бактолевонид | левофлоксацин | порошок для орального применения | производные нафтиридина, хинолоны, фторхинолоны | 77-1-10.24-5164№ПВР-3-10.24/03972, 29.05.2024 |
| 2 | Оксибактонид | окситетрациклин | порошок для орального применения | тетрациклины | 77-3-10.24-5163№ПВР-3-10.24/03973, 29.05.2024 |
| 3 | Антибак 100 | ципрофлоксацин | порошок для орального применения | производные нафтиридина, хинолоны, фторхинолоны | 77-3-16.12-1035№ПВР-3-8.6/01849, 11.04.2023 |
| 4 | КОЛИФЛОКС® оральный | энрофлоксацин, колистин | раствор для приема внутрь | производные нафтиридина, хинолоны, фторхинолоны в комбинациях | 77-3-10.19-4500№ПВР-3-5.8/02177, 22.08.2023 |
| 5 | Эмикон® | эмаектин | порошок для орального применения | противопаразитарные средства | 77-3-12.21-4771№ПВР-3-12.21/03654, 30.06.2021 |
| 6 | Бифидум-СХЖ® | бифидобактерии бифидум | порошок для приема внутрь | желудочно-кишечные средства | 77-3-11.12-0814№ПВР-3-1.9/00090, 25.03.2021 |
| 7 | Девастин | повидон йод | порошок для приготовления раствора для наружного применения | противопаразитарные средства | 77-3-3.21-4734№ПВР-3-1.16/03256, 17.03.2021 |

Продолжение табл. 1

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|----|-------------|---|---|--|--|
| 8 | СУБ-ПРО | <i>Bacillus subtilis</i> ВКПМ В-2335 | порошок для орального применения | другие разные средства | 77-1-26.12- 1000.№ПВР-1- 5.6/01948, 10.07.2020 |
| 9 | Феномикс | никлозамид | порошок для орального применения | антигельминтные средства | 77-3-31.12- 1193.№ПВР-3- 5.7/02021, 30.03.2020 |
| 10 | Микросал | никлозамид | порошок для орального применения | антигельминтные средства | 77-3-3.16- 4409.№ПВР-3- 7.6/01878, 31.01.2019 |
| 11 | Крустацид® | дифлубензурон | порошок для орального применения | противопаразитарные средства | 77-3-3.17- 3673.№ПВР-3- 13.11/02778, 11.04.2017 |
| 12 | Антибак 500 | ципрофлоксацина гидрохлорид | порошок для приготовления раствора для парентерального применения | производные нафтиридина, хинолоны, фторхинолоны | 77-3-16.12- 1037.№ПВР-3- 8.6/01847, 24.09.2012 |

*Всемирная организация здравоохранения

Как видно из данных таблицы 1, на сегодняшний день для применения в аквакультуре разрешено 5 антибактериальных препаратов: Бактолевонид, Оксикабактонид, Антибак 100, КОЛИФЛОКС® оральный и Антибак 500. При этом на протяжении более чем десятилетнего периода был разрешен только 1 препарат, действующим веществом которого является ципрофлоксацин. Сложившаяся ситуация негативно влияет на микробиом гидробионтов и водных экосистем.

Для снижения возможности формирования панрезистентных штаммов требуется проработка нормативной документации для существенного расширения перечня антибактериальных препаратов, разрешенных к использованию в аквакультуре.

Характеристика бактериоцинов. В последнее время возрос интерес исследователей по всему миру к различным альтернативным способам борьбы с бактериальными заболеваниями, среди которых выделяют бактериоцины [19–21], пробиотики [22–23], постбиотики [24–25], бактериофаги [26–28] и др.

Бактериоцины – гетерогенная группа небольших, синтезируемых рибосомами антимикробных пептидов или белков, чаще всего обладающих высокой степенью специфичности по отношению к патогенным штаммам и, тем самым, селективно ингибирующих рост и развитие бактерий [29]. Однако существуют бактериоцины, характеризующиеся широким спектром действия. Например, низин обладает неизбирательным действием против грамположительных бактерий [30]. Эти свойства делают бактериоцины ценными субстанциями для применения в условиях аквакультуры, где вспышки заболеваний могут привести к значительным экономическим потерям. Специфичность их действия сводит к минимуму риск нарушения микробных сообществ в водных экосистемах. Кроме того, применение бактериоцинов может помочь поддерживать здоровье рыб без побочных эффектов, обычно связанных с использованием антибиотиков (формирование резистентности) [31–32].

Впервые бактериоцины были открыты в 1925 г., когда идентифицировали колицин [33]. На сегодняшний день определено около 230 различных антимикробных пептидов, среди которых 206 продуцируются грамположительными бактериями, 19 – граммотрицательными. Отмечается, что бактериоцины активны при различных диапазонах рН и температуры, что делает эти вещества подходящими к применению при выращивании гидробионтов, имеющих различающиеся требования к условиям содержания [20].

На сегодняшний день известно, что бактериоцины способны подавлять рост следующих патогенных бактерий: *Lactococcus garvieae* (от *Enterococcus thailandicus*) [34], *Listeria monocytogenes*, *Salmonella enterica* (от *Lactobacillus*), *Bacillus cereus* (энтероцин AS-48 от *Enterococcus faecalis*) [35], *Vibrio parahaemolyticus*, *Pseudomonas fluorescens*, *Yersinia enterocolitica* и *Corynebacterium* sp. (пропионицин PLG-1 от *Propionibacterium thoenii*) [36], *Aeromonas hydrophila*, *Aeromonas salmonicida*, *Bacillus mycoides* и *Pseudomonas fluorescens* (от *Bacillus subtilis*) [37], *Pseudomonas*, *Listeria*, *Enterococcus* и *Pediococcus* (пискоцин от *Carnobacterium piscicola*) [38], *Pseudomonas aeruginosa*, *Vibrio* sp. и *Staphylococcus aureus* (низин от *Lactococcus lactis*) [39] и др.

Наиболее перспективным способом введения бактериоцинов в организм объектов аквакультуры является использование пробиотиков, продуцирующих эти антимикробные белки. В связи с этим отдельного внимания заслуживают спорообразующие бактерии рода *Bacillus*, среди которых есть представители, являющиеся пробиотиками и продуцентами бактериоцинов (таких как субпептин, турицин, мерсацидин, субтилин, субтилозин, субланцин и др.), что позволяет им эффективно ингибировать развитие патогенных бактерий [40]. Обобщенная схема подавления роста патогенов бактериоцинами от пробиотических бактерий представлена на рисунке 1.

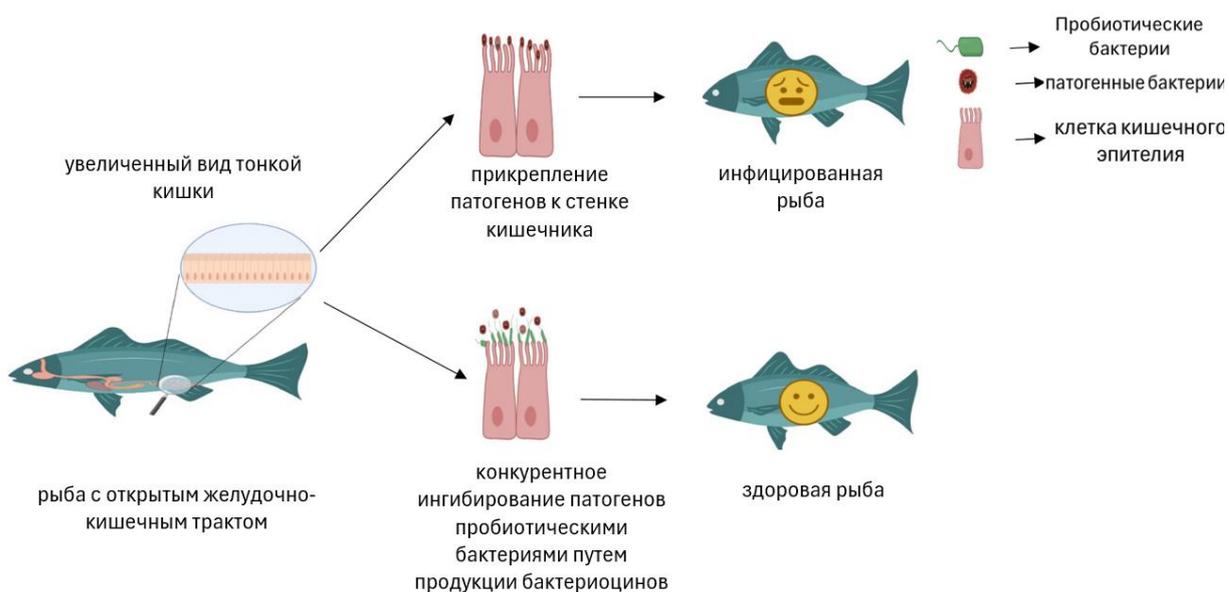


Рис. 1. Обобщенная схема подавления роста патогенов бактериоцинами от пробиотических бактерий [31]

Применение бактериоцинов в аквакультуре может поспособствовать предотвращению развития бактериальных заболеваний и улучшению показателей роста

и иммунной функции, способствуя повышению общей продуктивности аквакультуры. Кроме того, использование бактериоцинов согласуется с всемирными усилиями по разработке экологически чистых методов аквакультуры, которые снижают зависимость от химической обработки [41]. Однако применение бактериоцинов в качестве добавок к кормам для рыб требует тщательных исследований с целью устранения любых неблагоприятных эффектов.

Бактериоцины распределены на 4 класса на основе сведений об организме, продуцирующем эти вещества, молекулярных размерах, физико-химических свойствах, способе действия и т.д.: лантибиотики (модифицированные), нелантибиотики (немодифицированные термостабильные бактериоцины), крупные термолабильные бактериоцины и циклические бактериоцины [42].

Другая классификация бактериоцинов разделяет их на 2 больших класса: белки и пептиды, оказывающие прямое антимикробное действие (муреингидролазы, лизоцим, эндолизины и др.) и оказывающие не прямое антимикробное действие (ингибиторы кворум-сенсинга QSI и кворум-квенчинга QQ). Детальное изучение механизмов, отвечающих за чувство кворума (QS) у бактерий, также может стать перспективным способом снижения вирулентности патогенных штаммов [43]. Кворум – механизм, характерный для многих патогенных бактерий, который заключается в экспрессии генов сигнальных молекул, известных как аутоиндукторы (AIs), являющихся основой бактериальной коммуникации [44–45].

Разработка препаратов на основе антимикробных белков должна учитывать биологическую характеристику штаммов-продуцентов, их безопасность и др. Схема выделения представлена на рисунке 2.

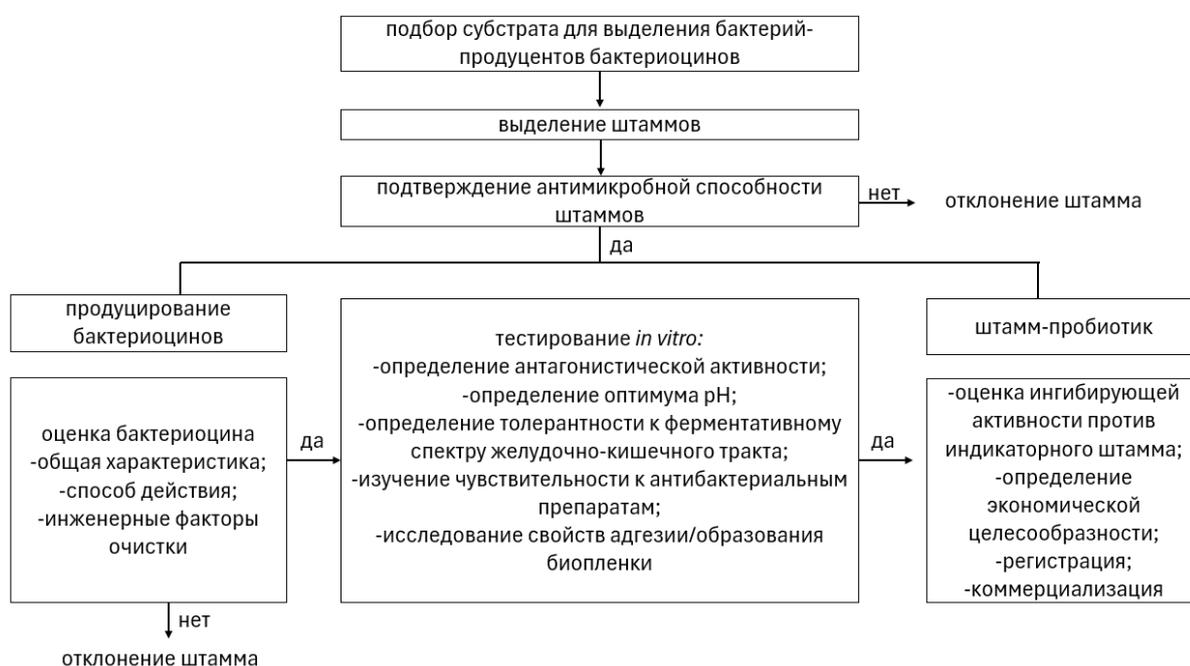


Рис. 2. Схема выделения штаммов-продуцентов бактериоцинов [46]

Бактерии *Bacillus*, как указано выше, являются наиболее перспективными целями при поисковых исследованиях в отношении штаммов-продуцентов бактериоцинов (таблица 2).

Известные бактериоцины, продуцируемые бактериями рода *Bacillus* [46]

| Наименование бактериоцина | Штамм-продуцент бактериоцина | Ген, отвечающий за выработку бактериоцина | Бактерии, рост и развитие которых ингибируется продуцируемым бактериоцином |
|---------------------------|--|---|---|
| Мерсацидин | <i>Bacillus</i> spp. HIL-y85/54728 | <i>mrsA</i> | <i>Micrococcus luteus</i> ATCC 4698 |
| Лихенин | <i>Bacillus licheniformis</i> | – | <i>Streptococcus bovis</i> |
| Коагулин А | <i>Bacillus coagulans</i> | <i>coaA</i> | <i>Listeria innocua</i> , <i>Listeria monocytogens</i> |
| Цитолизин | <i>Bacillus haloduras</i> | <i>bh0453</i> | <i>Streptococcus dysgalactiae</i> , <i>Lactococcus lactis</i> |
| Субпептин JM4B | <i>Bacillus subtilis</i> | – | <i>Corynebacterium glutamicum</i> , <i>Shigella flexneri</i> |
| Галодурацин | <i>Bacillus haloduras</i> C-125 | <i>halA1</i> | <i>Lactococcus lactis</i> |
| Тиоциллин | <i>Bacillus cereus</i> (штамм ATCC 14579 / DSM 31) | <i>tcl</i> | <i>Bacillus subtilis</i> PC1219, <i>Bacillus anthracis</i> , <i>Staphylococcus aureus</i> FDA209P |
| Туринцин Н | <i>Bacillus thuringiensis</i> SF361 | <i>tucA1</i> | <i>Listeria ivanovi</i> ATCC 19119, <i>Chryseobacterium piscicola</i> CU216 |
| Бациллоцин 1580 | <i>Bacillus circulans</i> | – | <i>Campylobacter jejuni</i> |
| Турандацины А&В | <i>Bacillus thuringiensis</i> серовар andalousiensis BGSC 4AW1 | <i>thuA</i> | <i>Bacillus thuringiensis</i> |
| Тусин альфа | <i>Bacillus thuringiensis</i> | <i>lanM</i> | <i>Bacillus amyloliquefaciens</i> , <i>Bacillus cereus</i> |
| Плантазолицин | <i>Bacillus amyloliquefaciens</i> FZB42 | <i>micD</i> | <i>Bacillus megaterium</i> , <i>Bacillus subtilis</i> HB0042 |
| Энтианин | <i>Bacillus subtilis</i> DSM15029T | <i>lanBC</i> | <i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 43300 (MRSA), <i>Enterococcus faecalis</i> ATCC 51299 (VRE) |
| Лихеницидин | <i>Bacillus licheniformis</i> | <i>lanM</i> | <i>Micrococcus luteus</i> B1314, <i>Bacillus megaterium</i> VKM41 |
| Церецидины А7 | <i>Bacillus cereus</i> 1846 | <i>lanM</i> | <i>Staphylococcus aureus</i> (MDRSA), <i>Enterococcus faecalis</i> (VRE) |

Таким образом, на сегодняшний день накоплен определенный портфель эмпирических данных из смежных биологических наук, позволяющий исследователям приступить к подбору перспективных штаммов, продуцирующих бактериоцины в качестве способа «экологичной» борьбы с патогенными бактериями в аквакультуре.

Заключение. Антибактериальная терапия длительное время была единственной эффективной мерой в борьбе с бактериальными заболеваниями в аквакультуре. Неизбирательное использование антибиотиков с лечебной, а чаще всего с профилактической целью во всем мире привели к появлению резистентных штаммов. Проблема устойчивости бактерий к терапии вынудила мировое сообщество разрабатывать меры борьбы с патогенами на основании альтернативных способов, среди которых наиболее перспективные – применение антимикробных пептидов. Расшифровка молекулярного механизма действия бактериоцинов и идентификация новых веществ станут решающими в разработке «экологичных антибиотиков» для устойчивого развития аквакультуры.

Работа проведена в рамках выполнения проекта «Разработка персонализированных кормов нового поколения с растительными и пробиотическими добавками для повышения выживаемости и улучшения здоровья рыб» (FZNE-2023-0003)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. DeClerck F. A. J. et al. A whole earth approach to nature-positive food: biodiversity and agriculture // *Science and Innovations for Food Systems Transformation*. – Cham: Springer International Publishing, 2023. – P. 469-496.
2. Ababouch L. et al. Value chains and market access for aquaculture products // *Journal of the World Aquaculture Society*. – 2023. – Vol. 54. – No. 2. – P. 527-553. – DOI: 10.1111/jwas.12964.
3. Рудакова С. Л. Особенности профилактики и контроля заноса патогенов на рыбоводные хозяйства в современных условиях интенсивного развития аквакультуры // *Рыбохозяйственный комплекс России: проблемы и перспективы развития*. – 2023. – С. 589.
4. Ханайченко А. Н., Планас М. И., Карнеро С. Д. Рост, выживаемость и химический состав личинок тюрбо (*Scophthalmus maximus* L.) при интенсивном выращивании в "чистой" и "зеленой" воде // *Экология моря*. – 2000. – Т. 50. – С. 78-82.
5. Юрина Н. А. Сравнительная оценка влияния скармливания пробиотиков и антибиотика в рационах молоди осетровых рыб // *Сборник научных трудов Краснодарского научного центра по зоотехнии и ветеринарии*. – 2016. – Т. 5. – № 1. – С. 81-85.
6. Пойда П. Р. Антибиотики и другие антимикробные химиотерапевтические вещества в объектах аквакультуры // *Инновационный потенциал развития науки в современном мире: технологии, инновации, достижения*. – 2020. – С. 15-19.
7. Валова В. Н. Оценка влияния антибиотиков на физиологический статус трехлеток амурского осетра // *Высшая школа: научные исследования*. – 2020. – С. 93-102.
8. Гераскин П. П., Ковалева А. В., Григорьев В. А. Влияние пробиотиков на функциональное состояние производителей стерляди // *Фундаментальные исследования, инновационные технологии и передовые разработки в интересах долгосрочного развития Юга России*. – 2023. – С. 223-226
9. Concha C. et al. Characterization of mechanisms lowering susceptibility to flumequine among bacteria isolated from Chilean salmonid farms // *Microorganisms*. – 2019. – Vol. 7. – No. 12. – P. 698. – DOI: 10.3390/microorganisms7120698.
10. Ringø E. Probiotics in shellfish aquaculture // *Aquaculture and Fisheries*. – 2020. – Vol. 5. – No. 1. – P. 1-27. – DOI: 10.1016/j.aaf.2019.12.001.
11. Romero J., Feijó C. G., Navarrete P. Antibiotics in aquaculture—use, abuse and alternatives // *Health and environment in aquaculture*. – 2012. – Vol. 159. – No. 1. – P. 159-198. – DOI: 10.5772/28157.
12. Merrifield D. L., Ringo E. (ed.). *Aquaculture nutrition: gut health, probiotics and prebiotics*. – John Wiley & Sons, 2014. – DOI: 10.1002/9781118897263
13. Baquero F. et al. Evolutionary pathways and trajectories in antibiotic resistance // *Clinical Microbiology Reviews*. – 2021. – Vol. 34. – No. 4. – P. e00050-19. – DOI: 10.1128/CMR.00050-19.
14. Guardabassi L., Hilde K. Princípios Da Utilização Prudente E Racional De Antimicrobianos Em Animais. *Artmed: RS*. 2010. [(accessed on 10 February 2022)]. – Available online: <https://statics-americanas.b2w.io/sherlock/books/firstChapter/27113326.pdf>
15. Bloom D. E. et al. Antimicrobial resistance and the role of vaccines // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2018. – Vol. 115. – No. 51. – P. 12868-12871. – DOI: 10.1073/pnas.1717157115.
16. Egervärn M. et al. Transferability of a tetracycline resistance gene from probiotic *Lactobacillus reuteri* to bacteria in the gastrointestinal tract of humans // *Antonie Van Leeuwenhoek*. – 2010. – Vol. 97. – P. 189-200. – DOI: 10.1007/s10482-009-9401-0.
17. Pérez-Sánchez T., Mora-Sánchez B., Balcázar J. L. Biological approaches for disease control in aquaculture: advantages, limitations and challenges // *Trends in microbiology*. – 2018. – Vol. 26. – No. 11. – P. 896-903. – DOI: 10.1016/j.tim.2018.05.002.
18. Meir-Gruber L. et al. Population screening using sewage reveals pan-resistant bacteria in hospital and community samples // *PloS one*. – 2016. – Vol. 11. – No. 10. – P. e0164873. – DOI: 10.1371/journal.pone.0164873.
19. Sahoo T. K. et al. Bacteriocins and their applications for the treatment of bacterial diseases in aquaculture: a review // *Aquaculture Research*. – 2016. – Vol. 47. – No. 4. – P. 1013-1027. – DOI: 10.1111/are.12556.
20. Wang J. et al. Current developments of bacteriocins, screening methods and their application in aquaculture and aquatic products // *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*. – 2019. – Vol. 22. – P. 101395. – DOI: 10.1016/j.bcab.2019.101395.
21. Garcés M. E. et al. Antimicrobial activity of bacteriocin-producing *Carnobacterium* spp. isolated from healthy Patagonian trout and their potential for use in aquaculture // *Aquaculture Research*. – 2020. – Vol. 51. – No. 11. – P. 4602-4612. – DOI: 10.1016/j.aaf.2023.10.006.
22. Muñoz-Atienza E. et al. Antimicrobial activity, antibiotic susceptibility and virulence factors of lactic acid bacteria of aquatic origin intended for use as probiotics in aquaculture // *BMC microbiology*. – 2013. – Vol. 13. – P. 1-22. – DOI: 10.1186/1471-2180-13-15.

23. Zorriehzabra M. J. et al. Probiotics as beneficial microbes in aquaculture: an update on their multiple modes of action: a review // *Veterinary quarterly*. – 2016. – Vol. 36. – No. 4. – P. 228-241. – DOI: 10.1080/01652176.2016.1172132.
24. Ang C. Y. et al. Postbiotics applications as infectious disease control agent in aquaculture // *Biocontrol science*. – 2020. – Vol. 25. – No. 1. – P. 1-7. – DOI: 10.4265/bio.25.1.
25. Sudhakaran G. et al. Molecular properties of postbiotics and their role in controlling aquaculture diseases // *Aquaculture Research*. – 2022. – Vol. 53. – No. 9. – P. 3257-3273. – DOI: 10.1111/are.15846.
26. Richards G. P. Bacteriophage remediation of bacterial pathogens in aquaculture: a review of the technology // *Bacteriophage*. – 2014. – Vol. 4. – No. 4. – P. e975540. – DOI: 10.4161/21597081.2014.975540.
27. Park S. Y. et al. Recent insights into *Aeromonas salmonicida* and its bacteriophages in aquaculture: A comprehensive review // *Journal of Microbiology and Biotechnology*. – 2020. – Vol. 30. – No. 10. – P. 1443. – DOI: 10.4014/jmb.2005.05040.
28. Ninawe A. S. et al. Bacteriophages for aquaculture disease control // *Aquaculture International*. – 2020. – Vol. 28. – P. 1925-1938. – DOI: 10.1007/s10499-020-00567-4.
29. Cotter P. D., Ross R. P., Hill C. Bacteriocins—a viable alternative to antibiotics? // *Nature Reviews Microbiology*. – 2013. – Vol. 11. – No. 2. – P. 95-105. – DOI: 10.1038/nrmicro2937.
30. Blay G. L. et al. In vitro inhibition activity of nisin A, nisin Z, pediocin PA-1 and antibiotics against common intestinal bacteria // *Letters in Applied Microbiology*. – 2007. – Vol. 45. – No. 3. – P. 252-257. – DOI: 10.1111/j.1472-765X.2007.02178.x
31. Nayak A. et al. Potential application of bacteriocins for sustainable aquaculture // *Reviews in Aquaculture*. – 2022. – Vol. 14. – No. 3. – P. 1234-1248. – DOI: 10.1111/raq.12647.
32. Pereira W. A. et al. Use of probiotic bacteria and bacteriocins as an alternative to antibiotics in aquaculture // *Microorganisms*. – 2022. – Vol. 10. – No. 9. – P. 1705. – DOI: 10.3390/microorganisms10091705.
33. Ogaki M. B., Furlaneto M. C., Maia L. F. Revisão: Aspectos gerais das bacteriocinas // *Brazilian Journal of Food Technology*. – 2015. – Vol. 18. – No. 4. – P. 267-276. – DOI: 10.1590/1981-6723.2215.
34. Lin Y. H. et al. Screening and characterization of LAB-produced bacteriocin-like substances from the intestine of grey mullet (*Mugil cephalus* L.) as potential biocontrol agents in aquaculture // *Journal of applied microbiology*. – 2013. – Vol. 114. – No. 2. – P. 299-307. – DOI: 10.1111/jam.12041.
35. Muñoz A. et al. Inhibition of *Staphylococcus aureus* in dairy products by enterocin AS-48 produced in situ and ex situ: Bactericidal synergism with heat // *International Dairy Journal*. – 2007. – Vol. 17. – No. 7. – P. 760-769. – DOI: 10.1016/j.idairyj.2006.09.006.
36. Lyon W. J., Sethi J. K., Glatz B. A. Inhibition of psychrotrophic organisms by propionicin PLG-1, a bacteriocin produced by *Propionibacterium thoenii* // *Journal of dairy science*. – 1993. – Vol. 76. – No. 6. – P. 1506-1513. – DOI: 10.3168/jds.S0022-0302(93)77482-2.
37. Banerjee G., Nandi A., Ray A. K. Assessment of hemolytic activity, enzyme production and bacteriocin characterization of *Bacillus subtilis* LR1 isolated from the gastrointestinal tract of fish // *Archives of microbiology*. – 2017. – Vol. 199. – P. 115-124. – DOI: 10.1007/s00203-016-1283-8.
38. Bhugaloo-Vial P. et al. Purification and amino acid sequences of pisciocins V1a and V1b, two class IIa bacteriocins secreted by *Carnobacterium piscicola* V1 that display significantly different levels of specific inhibitory activity // *Applied and Environmental Microbiology*. – 1996. – Vol. 62. – No. 12. – C. 4410-4416. <https://doi.org/10.1128/aem.62.12.4410-4416.1996>.
39. Kaktcham P. M. et al. Bacteriocinogenic *Lactococcus lactis* subsp. *lactis* 3MT isolated from freshwater Nile Tilapia: isolation, safety traits, bacteriocin characterisation, and application for biopreservation in fish pâté // *Archives of microbiology*. – 2019. – Vol. 201. – P. 1249-1258. – DOI: 10.1007/s00203-019-01690-4.
40. Kuebutornye F. K. A. et al. Mechanisms and the role of probiotic *Bacillus* in mitigating fish pathogens in aquaculture // *Fish physiology and biochemistry*. – 2020. – Vol. 46. – No. 819-841. – DOI: 10.1007/s10695-019-00754-y.
41. Reuben R. C., Torres C. Bacteriocins: potentials and prospects in health and agrifood systems // *Archives of Microbiology*. – 2024. – Vol. 206. – No. 5. – P. 1-51. – DOI: 10.1007/s00203-024-03948-y.
42. Nes I. F., Yoon S. S., Diep D. B. Ribosomally synthesized antimicrobial peptides (bacteriocins) in lactic acid bacteria: a review // *Food Science and Biotechnology*. – 2007. – Vol. 16. – No. 5. – P. 675-690.
43. Defoirdt T., Sorgeloos P., Bossier P. Alternatives to antibiotics for the control of bacterial disease in aquaculture // *Current opinion in microbiology*. – 2011. – Vol. 14. – No. 3. – P. 251-258. – DOI: 10.1016/j.mib.2011.03.004.
44. Rémy B. et al. Interference in bacterial quorum sensing: a biopharmaceutical perspective // *Frontiers in pharmacology*. – 2018. – Vol. 9. – P. 203. – DOI: 10.3389/fphar.2018.00203.
45. Zermeño-Cervantes L. A. et al. Antibacterial proteins and peptides as potential treatment in aquaculture: current status and perspectives on delivery // *Reviews in Aquaculture*. – 2020. – Vol. 12. – No. 2. – P. 1135-1156. – DOI: 10.1111/raq.12376.

46. Anyairo C. S. et al. Bacteriocin producing Bacillus and their potential applications in fish farming // International Aquatic Research. – 2024. – Vol. 16. – No. 1. – P. 17-37. – DOI: 10.22034/iar.2024.1997968.1528.

Поступила в редакцию 15.11.2024 г.

ON THE USE OF BACTERIOCINS AS A PROMISING OPTION TO REPLACE ANTIBACTERIAL AGENTS IN AQUACULTURE

V.N. Shevchenko, T.A. Maltseva, L.S. Golovko

Aquaculture has been a rapidly growing branch of agriculture in recent years. Intensification of production inevitably leads to bacterial epizootics, which have been controlled by antibacterial drugs for a long time. Irrational use of antibiotics has led to the formation of resistance in pathogenic strains, which requires the development of alternative control methods. Recently, the interest of researchers around the world in such methods has increased. Among the alternative methods, the use of probiotics, postbiotics, bacteriophages and bacteriocins is distinguished. This work contains information on the current situation with the use of antibiotics in Russia, as well as the characteristics of bacteriocins. Bacillus species have been shown to be a promising target for developing alternative methods for combating aquaculture diseases.

Key words: aquaculture; bacteriocins; antibiotics; antimicrobial peptides; fish diseases.

Шевченко Виктория Николаевна

кандидат биологических наук,
младший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории «Центр агробιοтехнологии», доцент кафедры «Технические средства аквакультуры», Донской государственной технической университет, г. Ростов-на-Дону, РФ.
Email: vikakhorosheltseva@gmail.com
ORCID: 0000-0002-5001-4959
AuthorID: 1031771

Shevchenko Victoria Nikolaevna

Candidate of Biological Sciences,
junior researcher at the research laboratory “Center for Agrobiotechnology”, associate professor at the department of “Technical Aquaculture Equipment”, Don state technical university, Rostov-on-Don, RF

Мальцева Татьяна Александровна

кандидат технических наук,
доцент кафедры «Технологии и оборудование переработки продукции агропромышленного комплекса», старший научный сотрудник Центра развития территориального кластера «Долина Дона», Донской государственной технической университет, г. Ростов-на-Дону, РФ.
Email: vif.tatyana@yandex.ru
ORCID: 0000-0002-3973-6846
AuthorID: 969155

Maltseva Tatiana Alexandrovna

Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor of the Department of Technologies and Equipment for Processing Agricultural Products, Senior Researcher at the Center for Development of the Don Valley Territorial Cluster,
Don state technical university, Rostov-on-Don, RF.

Головко Лилия Сергеевна

кандидат медицинских наук,
младший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории «Центр агробιοтехнологии», старший преподаватель кафедры «Техника и технологии пищевых производств», Донской государственной технической университет, г. Ростов-на-Дону, РФ.
Email: liliya_s_golovko@mail.ru
ORCID: 0000-0001-6883-7155
AuthorID: 1257329

Golovko Lily Sergeevna

Candidate of Medical Sciences,
junior researcher at the research laboratory “Center for Agrobiotechnology”, senior lecturer at the department of “Engineering and Technology of Food Production”,
Don state technical university, Rostov-on-Don, RF

Научное издание

**Вестник Донецкого национального университета.
Серия А: Естественные науки**

2024. – № 4

Технический редактор: *М.В. Фоменко*

Свидетельство о регистрации СМИ ДНР Серия ААА № 000077 от 21.11.2016 г.

Адрес редакции:
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет»,
ул. Университетская, 24,
283001, г. Донецк, ДНР, РФ.
Тел: +7 (856) 302-92-56, 302-09-92.
E-mail: vestnikdonnu_a@mail.ru
URL: <http://donnu.ru/vestnikA>
