

УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ НАУКИ І ТЕХНОЛОГІЙ
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ»

УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ НАУКИ І ТЕХНОЛОГІЙ
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ»

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

БОРИСЕНКО АНАСТАСІЯ ЮРІЇВНА

УДК 661.8; 661.847.23

ДИСЕРТАЦІЯ

ОДЕРЖАННЯ ІНТЕРКАЛЬОВАНИХ БІОЛОГІЧНО-АКТИВНИМИ
РЕЧОВИНАМИ $Zn-Al$ ПОДВІЙНО-ШАРУВАТИХ ГІДРОКСИДІВ

161 Хімічні технології та інженерія

16 Хімічна інженерія та біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії.

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



А. Ю. Борисенко

Науковий керівник: Коваленко Вадим Леонідович, кандидат технічних наук,
доцент

Дніпро – 2025

АНОТАЦІЯ

Борисенко А.Ю. «Одержання інтеркальованих біологічно-активними речовинами Zn-Al подвійно-шаруватих гідроксидів» – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю «161 Хімічні технології та інженерія» (галузь знань «16 Хімічна інженерія та біоінженерія»). – ННІ «Український державний хіміко-технологічний університет» Українського державного університету науки і технологій, Дніпро, 2025.

Подвійно-шаруваті гідроксиди (ПШГ), зокрема Zn-Al ПШГ, є цінними основами-матрицями для інтеркаляції у їх міжшаровий простір різноманітних аніонів: біологічно-активних агентів (позитивної або негативної дії), органічних барвників, лікарських засобів, харчових добавок та ін. Таким чином можливості для модифікації структури подвійно-шаруватого гідроксиду з метою одержання новітніх матеріалів різноманітного призначення дуже широкі, завдяки можливості таргетованого вибору складових.

Аналіз сучасної науково-технічної літератури, присвяченої вивченню процесу синтезу та модифікації подвійно-шаруватих гідроксидів за допомогою інтеркаляції різних аніонів, показав, що глибоку зацікавленість викликає використання ПШГ у якості новітнього контейнеру для переносу лікарських засобів. Перевагою ПШГ-оболонки на основі гідроксидів цинку та алюмінію є їх здатність до стабілізації інтеркальованих аніонів, можливість інтеркаляції широкого спектру речовин аніонної природи та низька токсичність власне самої оболонки. Оскільки зміна умов та способу синтезу безпосередньо впливає на властивості одержуваних матеріалів, це дозволяє контрольовано модифікувати склад та їх властивості. Це показує, що питання про вплив складових

сконструйованих сполук та умови їх одержання є досі відкритим і потребує детального вивчення, для можливості обґрунтованого прогнозування.

Таким чином, незважаючи на широкий інтерес наукової спільноти до вивчення матеріалів на основі ПШГ, та досягнення у цій галузі, досі лишається багато практичних питань, що вимагають додаткового вивчення та теоретичного обґрунтування. Тому дослідження процесів одержання Zn-Al подвійно-шаруватих гідроксидів, інтеркальованих різноманітними аніонами, досі лишається актуальними і перспективним для розширення асортименту біологічно-активних речовин пролонгованої дії.

Дисертаційна робота складається з вступу, літературного огляду, опису методики експериментів та семи експериментальних розділів з питань досліджень процесів синтезу біологічно-активних матеріалів на основі Zn-Al подвійно-шаруватих гідроксидів, інтеркальованих різними біологічно-активними речовинами, впливу аніонів та умов синтезу на властивості одержаних матеріалів та розробки принципових технологічних схем.

У першому розділі наведено огляд літературних даних, де розглянуто сучасні уявлення про подвійно-шаруваті гідроксиди, механізм їх утворення, процес інтеркаляції та можливі перспективні аніонні сполуки, що могли б дозволити модифікувати властивості ПШГ-матриць. Зроблено висновок, що незважаючи на досягнення в даній області знань, все ще є достатньо питань в області синтезу матеріалів на основі подвійно-шаруватих гідроксидів, які потребують більш детального вивчення. Таким чином метою дисертаційної роботи є конструювання формул та синтез відповідних Zn-Al подвійно-шаруватих гідроксидів, інтеркальованих різноманітними біологічно-активними аніонами, як новітніх матеріалів пролонгованої дії та визначення механізму їх формування, вплив умов одержання (температури, рН, швидкості подачі реагентів, концентрації активної речовини у реакційному середовищі) на процес

синтезу та властивості одержаних речовин. Для досягнення цієї мети були поставлені наступні завдання: вивчити механізм формування Zn-Al ПШГ; дослідити закономірності процесу синтезу Zn-Al нітратного ПШГ, як основи для інтеркаляції; сконструювати формули та визначити можливість синтезу відповідних Zn-Al ПШГ, інтеркальованих різноманітними біологічно-активними сполуками; вивчити вплив умов синтезу та інтеркальованого аніону на характеристики процесу та властивості одержаних Zn-Al ПШГ; розробити технологічні схеми одержання біологічно-активних матеріалів на основі Zn-Al ПШГ.

У другому розділі описані об'єкти і методи досліджень. Наведено опис методики експериментів: перелік вихідних речовин, загальну схему проведення дослідження, експериментальні установки і методики отримання зразків ПШГ, метод вивчення седиментаційних властивостей, визначення виходу продукту, методика визначення активних компонентів на усіх потоках і складання матеріального балансу, рН-метричне вивчення механізму утворення ПШГ. Також описано методи вивчення одержаних зразків: рентгенофазовий аналіз, оптична мікроскопія, інфрачервона спектроскопія, мікробіологічний аналіз та вивчення кольорових характеристик.

У третьому розділі викладені результати теоретичного та експериментального дослідження механізму утворення Zn-Al-нітратного та хлоридного ПШГ, шляхом проведення рН-метричного титрування. Визначено та показано стадійне проходження формування ПШГ, через етап утворення подвійно-шаруватої солі, показано значний вплив стабілізаційного аніону на швидкість формування структури ПШГ.

У четвертому розділі викладені результати дослідження процесу синтезу та зразків Zn-Al ПШГ, інтеркальованих аніонами солей-прекурсорів, як матриць для інтеркалювання біологічно-активних аніонів. Вивчення проводилося шляхом

рентгенофазового аналізу, візуальних спостережень, вивчення процесу седиментації, мікроскопічного вивчення, вивчення розміру часток ПШГ за допомогою мікрометра, гравіметрично визначено вихід синтезованих зразків та вміст водорозчинних домішок. Додатково проведено мікробіологічне вивчення деяких зразків.

У п'ятому розділі показано результати дослідження процесу синтезу та характеристик біологічно-активних матеріалів на основі Zn-Al ПШГ, інтеркальованих сполуками активного хлору. Дослідження проводилося шляхом: рентгенофазового аналізу, візуальних спостережень, вивчення седиментаційних характеристик, йодометричного визначення активного хлору на усіх потоках та залишкового вмісту після семи місяців зберігання, вивчення виходу продукту та кількості відмитих водорозчинних домішок, проведено мікробіологічне вивчення зразків ПШГ інтеркальованих сполуками активного хлору, а саме аніоном гіпохлориту та дихлорізоціанурату. Для зразків ПШГ інтеркальованих аніоном дихлорізоціанурату зроблено ІЧ-спектроскопічне дослідження.

У шостому розділі показано результати дослідження процесу синтезу та характеристик біологічно-активних матеріалів на основі Zn-Al ПШГ, інтеркальованих сполуками активного бромиду, а саме гіпоброміду. Для вивчення було використано рентгенофазовий аналіз, візуальні спостереження, вивчення седиментаційних властивостей, йодометричне визначення вмісту активного бромиду на усіх потоках та його залишок у готових зразках після семи місяців зберігання, вивчення виходу продукту та вмісту відмитих водорозчинних солей.

У сьомому розділі Дослідження процесу синтезу та характеристик біологічно-активних матеріалів на основі Zn-Al ПШГ, інтеркальованих активними перекисними сполуками, такими як пероксимолочна кислота у присутності перекису водню, та персульфат. Дослідження проводилося шляхом рентгенофазового аналізу, візуальних спостережень, вивчення седиментаційних

властивостей, йодометричне визначення активного компоненту на усіх потоках, гравіметричне визначення виходу продукту та вмісту відмитих водорозчинних домішок.

У восьмому розділі показано результати дослідження процесу синтезу та характеристик матеріалів на основі Zn-Al ПШГ, інтеркальованих біологічно активними сполуками, а саме картаміном та його похідними з настою красильного сафлору. Було проведено рентгенофазовий аналіз одержаного зразку, візуальні спостереження за перебігом синтезу та визначено кольорові характеристики одержаного пігменту.

В дев'ятому розділі наведені та писані принципові схеми одержання біологічно-активних матеріалів на основі Zn-Al ПШГ інтеркальованих різними активними сполуками.

Таким чином, в результаті виконання дисертаційної роботи розширено асортимент речовин на основі Zn-Al ПШГ, інтеркальованих різноманітними біологічно-активними аніонами.

Ключові слова: активні галогени, перекисні сполуки, подвійно-шаруватий гідроксид, іонні асоціанти, інтеркаляція, дезінфектант, потенціометричне титрування, рентгенофазовий аналіз, механізм формування, зміна фаз, адсорбція, біоцидні властивості, помаранчево-жовті барвники, екстракція, композит.

ABSTRACT

Borysenko A.Y. "Preparation of layered-double hydroxides intercalated with biologically active substances Zn-Al" - Qualifying scientific work on the rights of a writing.

Thesis for the degree of Doctor of Philosophy in the specialty "161 Chemical Technology and Engineering" (branch of knowledge "16 Chemical Engineering and Bioengineering.") - Educ. Res. Inst. Ukrainian State University of Chemical Technology, Ukrainian State University of Science and Technology, Dnipro, 2025.

Layered-double hydroxides (LDHs), in particular Zn-Al LDHs, are valuable substrates-matrices for intercalation of various anions into their interlayer space: biologically active agents (positive or negative action), organic dyes, medicines, food additives, etc. Thus, the possibilities for modifying the structure of layered-double hydroxides to obtain new materials for various purposes are very wide, due to the possibility of targeted selection of components.

An analysis of the current scientific and technical literature on the synthesis and modification of layered-double hydroxides by intercalation of various anions has shown that the use of LDH as a new container for drug transfer is of great interest. The advantage of LDH shells based on zinc and aluminum hydroxides is their ability to stabilize intercalated anions, the ability to intercalate a wide range of anionic substances, and the low toxicity of the shell itself. Since changes in the conditions and method of synthesis directly affect the properties of the resulting materials, this allows for controlled modification of the composition and their properties. This shows that the question of the influence of the components of the constructed compounds and the conditions of their preparation is still open and requires detailed study for the possibility of reasonable prediction.

Thus, despite the wide interest of the scientific community in the study of

materials based on LDH and the achievements in this area, there are still many practical issues that require further study and theoretical substantiation. Therefore, the study of the processes of obtaining Zn-Al layered-double hydroxides intercalated with various anions is still relevant and promising for expanding the range of biologically active substances with prolonged action.

The thesis consists of an introduction, a literature review, a description of the experimental methodology, and seven experimental chapters on the study of the synthesis of biologically active materials based on Zn-Al layered-double hydroxides intercalated with various biologically active substances, the effect of anions and synthesis conditions on the properties of the obtained materials, and the development of basic technological schemes.

In the first chapter it was summarized the literature review, which discusses current understanding of layered-double hydroxides, their formation mechanism, intercalation process, and possible promising anionic compounds that could modify the properties of LDH matrices. It is concluded that despite the advances in this field of knowledge, there are still enough questions in the synthesis of materials based on double-layered hydroxides that require more detailed study. Thus, the aim of this thesis is to design formulas and synthesize the corresponding Zn-Al layered-double hydroxides intercalated with various biologically active anions as new materials of prolonged action and to determine the mechanism of their formation, the effect of preparation conditions (temperature, pH, reagent feed rate, concentration of active substance in the reaction medium) on the synthesis process and properties of the resulting substances. To achieve this goal, the following objectives were set: to study the mechanism of formation of Zn-Al LDHs; to investigate the regularities of the synthesis of Zn-Al nitrate LDHs as a basis for intercalation; to design formulas and determine the possibility of synthesizing the corresponding Zn-Al LDHs intercalated with various biologically active compounds; to study the effect of synthesis conditions

and intercalated anion on the process characteristics and properties of the obtained Zn-Al LDHs; to develop technological schemes for the production of biologically active materials based on Zn-Al LDHs.

The second section describes the objects and methods of research. A description of the experimental methods is given: a list of starting substances, a general scheme of the study, experimental setups and methods for obtaining samples of the LDH, a method for studying sedimentation properties, determining the product yield, a method for determining the active components in all streams and drawing up a material balance, pH-metric study of the mechanism of LDH formation. Methods for studying the samples obtained are also described: X-ray phase analysis, optical microscopy, infrared spectroscopy, microbiological analysis and study of color characteristics.

In the third chapter it has been presented the results of theoretical and experimental studies of the mechanism of formation of Zn-Al-nitrate and chloride LDHs by pH-metric titration. The stage-by-stage passage of the formation of LDHs through the stage of formation of a double-layered salt is determined and shown, and a significant effect of the stabilizing anion on the rate of formation of the LDH structure is shown.

In the chapter four it was presented the results of the study of the synthesis process and samples of Zn-Al LDHs intercalated with precursor salt anions as matrices for intercalation of biologically active anions. The study was carried out by X-ray diffraction analysis, visual observations, sedimentation process, microscopic examination, study of the particle size of the LDH using a micrometer, gravimetric determination of the yield of synthesized samples and the content of water-soluble impurities. Additionally, microbiological study of some samples was carried out.

In the chapter five it was shown the results of the study of the synthesis process and characteristics of biologically active materials based on Zn-Al LDH intercalated with active chlorine compounds. The study was carried out by X-ray diffraction

analysis, visual observations, study of sedimentation characteristics, iodometric determination of active chlorine in all streams and residual content after seven months of storage, study of product yield and the amount of washed water-soluble impurities, microbiological study of samples of LDH intercalated with active chlorine compounds, namely hypochlorite anion and dichloroisocyanurate. For the samples of LDH intercalated with dichloroisocyanurate anion, infrared spectroscopic studies were performed.

In the chapter six it was shown the results of the study of the synthesis process and characteristics of biologically active materials based on Zn-Al LDH intercalated with active bromine compounds, namely hypobromite. For the study, we used X-ray phase analysis, visual observations, study of sedimentation properties, iodometric determination of the content of active bromine in all streams and its residue in the finished samples after seven months of storage, study of product yield and content of washed water-soluble salts.

In the chapter seven it was dealt with the study of the synthesis process and characteristics of biologically active materials based on Zn-Al LDH intercalated with active peroxide compounds, such as peroxy lactic acid in the presence of hydrogen peroxide and persulfate. The study was carried out by X-ray diffraction analysis, visual observations, study of sedimentation properties, iodometric determination of the active component in all streams, gravimetric determination of product yield and content of washed water-soluble impurities.

In the chapter eight it was presented the results of the synthesis process and characteristics of materials based on Zn-Al LDH intercalated with biologically active compounds, namely, cartamine and its derivatives from the infusion of dye safflower. The X-ray phase analysis of the obtained sample, visual observations of the synthesis process, and color characteristics of the pigment were determined.

In the chapter nine it was shown and describes the schematic diagrams for the

preparation of biologically active materials based on Zn-Al LDH intercalated with various active compounds.

Thus, as a result of the dissertation work, the range of substances based on Zn-Al LDH intercalated with various biologically active anions has been expanded.

Key words: active halogens, peroxide compounds, layered-double hydroxide, ion associates, intercalation, disinfectant, potentiometric titration, X-ray diffraction analysis, formation mechanism, phase transition, adsorption, biocidal properties, orange-yellow dyes, extraction, composite.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

1. Kovalenko, V.; Borysenko, A.; Kotok, V.; Verbitskiy, V.; Medianyuk, V.; Stoliarenko, V.; Pepa, Y.; Simchenko, S.; Ved, V.; S. Ghazali, A. I. S. M. Determination of the possibility of the synthesis of Zn-Al layered double hydroxides, intercalated with proxyanions, as a perspective solid disinfectant. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies 2024, 2 (6 (128)), 49–55. DOI: 10.15587/1729-4061.2024.303030.

(Здобувачем проведені експериментальні дослідження процесів синтезів Zn-Al ПШГ, інтеркальованих активними перекисними сполуками, побудовано графіки та діаграми, проведено супутні розрахунки.);

2. Kovalenko, V.; Kotok, V.; Borysenko, A.; Dopira, A.; Rezvantseva, A.; Nafeev, R.; Verbitskiy, V.; Sukhomlyn, D. Investigation of the characteristics of Zn-Al layered double hydroxides, intercalated with natural dyes from spices, as a cosmetic pigments. East ern-Euro pean Journal of Ent erprise Technologies 2022, 3 (12 (117)), 52–59. DOI: 10.15587/1729-4061.2022.260170.

(Здобувачем проведені експериментальні дослідження процесів синтезів Zn-Al ПШГ, інтеркальованих активними похідними природних барвників, побудовано графіки та діаграми, проведено супутні розрахунки.);

3. Kovalenko, V.; Borysenko, A.; Kotok, V.; Nafeev, R.; Verbitskiy, V.; Melnyk, O. Determination of technological parameters of Zn-Al layered double hydroxides, as a matrix for functional anions intercalation, under different synthesis conditions/East ern-Euro pean Journal of Enterpr ise Technologies 2022 2 (6 (116)), 25–32. DOI: 10.15587/1729- 4061.2022.254496.

(Здобувачем проведені експериментальні дослідження процесів синтезів Zn-Al

ПШГ, інтеркальованих активними похідними природних барвників, побудовано графіки та діаграми, проведено супутні розрахунки.);

4. Kovalenko, V., Borysenko, A., Kotok, V., Nafeev, R., Verbitskiy, V., Melnyk, O. (2022). Determination of the dependence of the structure of Zn-Al layered double hydroxides, as a matrix for functional anions in tercalation, on synthesis conditions. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 1 (12 (115)), 12–20. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2022.252738>.

(Здобувачем проведені експериментальні дослідження процесів синтезів Zn-Al-нітратних ПШГ, як матриць для інтеркаляції біологічно-активних аніонів, побудовано графіки та діаграми, проведено супутні розрахунки.)

5. Borysenko A. Yu, Kovalenko V. L., Kotok V. A. Synthesis and characterisation of Zn-Al layered double hydroxide, intercalated by food dye yellow sunset, as a cosmetic pigment // Тези ІХ наукової конференції «НАУКОВІ ПІДСУМКИ 2020 РОКУ». – ПП «ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ЦЕНТР» . – 2021. – С. 32.

(Здобувачем проведені експериментальні дослідження процесів синтезів Zn-Al ПШГ, інтеркальованих харчовими барвниками, побудовано графіки та діаграми, проведено супутні розрахунки.)

6. Borysenko A., Kovalenko V., Kotok V., Murashevych B. Determining the possibility of preparation of solid Zn-Al double-layer hydroxides intercalated with hypochlorite anion// Virtual International Symposium on Sciences 2023 – UiTM Cawangan Negeri Sembilan – 2023 – p. 98-99.

(Здобувачем виконано експериментальну частину досліджень та підготовано тези доповідей);

7. Борисенко А.Ю., Коваленко В.Л., Гартман М.В., Соколенко О.П. Синтез та дослідження Zn-Al подвійно-шарових гідроксидів інтеркальованих аніоном персульфату, як функціональних матеріалів // Тези VIII Міжнародної науково-практичної конференції «INNOVATIVE

DEVELOPMENT OF SCIENCE, TECHNOLOGY AND EDUCATION». – Ванкувер, Канада: Науково-видавничий центр «Sci-conf.com.ua» Perfect Publishing. – 2024. – с. 201-207.

(Здобувачем виконано експериментальну частину досліджень та підготовано тези доповідей);

8. Borysenko A.Y., Chabanok O.O., Kovalenko V.L., Kotok V.A. Preparation of solid disinfectant materials from Zn-Al double-layer hydroxides intercalated with diclorisocyanurate // Тези XI Міжнародної науково-практичної інтернет-конференції здобувачів вищої освіти та молодих учених «Хімія і сучасні технології». – Дніпро: УДХТУ. – 2023. – с. 210-212.

(Здобувачем виконано експериментальну частину досліджень та підготовано тези доповідей);

9. Borysenko A., Skrypnyk K., Kovalenko V., Kotok V. Synthesis of Zn-Al double-layer hydroxides intercalated with peroxides as prospective components of components of cosmetic products // Тези XI Міжнародної науково-практичної інтернет-конференції здобувачів вищої освіти та молодих учених «Хімія і сучасні технології». – Дніпро: УДХТУ. – 2023. – с. 57-59.

(Здобувачем виконано експериментальну частину досліджень та підготовано тези доповідей);

10. Борисенко А.Ю., Дідух В.С., Коваленко В.Л., Коток В.А., Чабанок О.О., Храмцова Д.В. Отримання та вивчення Zn-Al подвійно-шарових гідроксидів інтеркальованих аніоном гіпоброміду, як твердих дезінфектантів // Тези «Сучасні досягнення в харчовій, органічній та полімерній хімії», присвячена світлій пам'яті д.х.н., проф. Воронова Станіслава Андрійовича. – Львів: Національний університет «Львівська політехніка». – 2023. с. 115.

(Здобувачем виконано експериментальну частину досліджень та підготовано тези доповідей);

11. Борисенко А.Ю., Дідух В.С., Чабанок О.О., Храмцова Д. В., Коваленко В.Л. Отримання Zn-Al подвійно-шарових гідроксидів інтеркальованих гіпохлоритом натрію, як сухих антисептичних засобів // Тези Тези «Сучасні досягнення в харчовій, органічній та полімерній хімії», присвячена світлій пам'яті д.х.н., проф. Воронова Станіслава Андрійовича. – Львів: Національний університет «Львівська політехніка» . – 2021. – с. 136.

(Здобувачем виконано експериментальну частину досліджень та підготовано тези доповідей).

ЗМІСТ

ЗМІСТ	16
ВСТУП.....	20
РОЗДІЛ 1	29
ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД І ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ	29
1.1. Загальні відомості про подвійно-шаруваті гідроксиди.....	29
1.2. Теоретичні уявлення про механізми утворення ПШГ.	30
1.3. Кристалізація вода у структурах кристалогідратів.	32
1.4. Інтеркаляція.....	33
1.4.1. Перспективні інтеркаляти.	37
1.4.2. Сполуки активного хлору.....	42
1.4.3. Сполуки активного бром.	47
1.4.4. Перекисні сполуки.	48
1.5. Постановка мети і завдань дослідження.....	51
РОЗДІЛ 2	54
МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТІВ	54
2.1. Вихідні речовини.	54
2.2. Загальна схема проведення дослідження.....	55
2.2.1. Методика вибору складових ПШГ.	55
2.2.2. Загальна структура дослідження.....	55
2.3. Експериментальні установки і методики одержання зразків ПШГ.	56
2.4. Методи вивчення процесу отримання ПШГ.	60
2.4.1. Вивчення седиментації.	60
2.4.2. Визначення виходу продукту.....	61
2.4.3. Йодометричне титрування та складання матеріального балансу.	62
2.4.4. рН-метричне вивчення механізму утворення ПШГ.....	63

	17
2.5. Методи вивчення зразків ПШГ.	65
2.5.1. Рентгенофазовий аналіз.	65
2.5.2. Оптична мікроскопія.	65
2.5.3. Інфрачервона спектроскопія.	66
2.5.4. Вивчення кольорових характеристик.	67
2.5.5. Мікробіологічний аналіз.	68
2.5.6. Вивчення ефективності Zn-Al ПШГ для місцевого лікування модельної опікової рани у щурів.	70
РОЗДІЛ 3	73
ДОСЛІДЖЕННЯ Zn-Al ПШГ ЯК МАТРИЦЬ ДЛЯ ІНТЕРКАЛЮВАННЯ БІОЛОГІЧНО-АКТИВНИХ АНІОНІВ	73
3.1. Експериментальне дослідження механізму утворення Zn-Al ПШГ.	73
3.1.1. Таргетований вибір складових подвійно-шаруватого гідроксиду.	73
3.1.2. Маркування зразків.	76
3.1.3. Аналіз кривих рН-метричного титрування при процесі утворення гідроксидів металів «гостя» та «хазяїна».	77
3.2 Дослідження процесу синтезу та зразків Zn-Al ПШГ як матриць для інтеркалювання біологічно-активних аніонів.	83
3.2.1. Маркування зразків Zn-Al-нітратних подвійно-шаруватих гідроксидів.	84
3.2.2. Дослідження впливу рН та швидкості подачі реагентів.	86
3.2.3. Дослідження впливу температури.	101
РОЗДІЛ 4	116
ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ СИНТЕЗУ ТА ХАРАКТЕРИСТИК БІОЛОГІЧНО- АКТИВНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ Zn-Al ПШГ, ІНТЕРКАЛЬОВАНИХ СПОЛУКАМИ АКТИВНИХ ГАЛОГЕНІВ	116
4.1. Маркування зразків.	117

4.2. Характеристики ПШГ інтеркальованих аніоном гіпохлориту.	119
4.3. Характеристики ПШГ інтеркальованих аніоном дихлорізоціанурату.....	130
4.4. Характеристики ПШГ інтеркальованих аніоном гіпоброміту.	142
4.5. Мікробіологічне вивчення зразків.	156
4.6. Вивчення ефективності зразків для місцевого лікування модельної опікової рани.	160
РОЗДІЛ 5	168
ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ СИНТЕЗУ ТА ХАРАКТЕРИСТИК БІОЛОГІЧНО-АКТИВНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ Zn-Al ПШГ, ІНТЕРКАЛЬОВАНИХ АКТИВНИМИ ПЕРЕКИСНИМИ СПОЛУКАМИ	168
5.1. Маркування зразків.....	169
5.2. Характеристики ПШГ інтеркальованих аніоном пероксимолочної кислоти.	170
5.3. Модифікація методики йодометричного визначення персульфат-аніону у рідких та твердих зразках.....	183
5.4. Характеристики ПШГ інтеркальованих аніоном персульфату.	190
РОЗДІЛ 6	205
ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ СИНТЕЗУ ТА ХАРАКТЕРИСТИК БІОЛОГІЧНО-АКТИВНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ Zn-Al ПШГ, ІНТЕРКАЛЬОВАНИХ ОРГАНІЧНИМИ СПОЛУКАМИ	205
6.1. Характеристики ПШГ інтеркальованих картаміном і його похідними із настою прянощів.....	206
РОЗДІЛ 7	212
7.1. Основні стадії і технологічні схеми одержання біологічно-активних матеріалів на основі ПШГ інтеркальованих активними аніонами.....	212
7.2. Витратні коефіцієнти та собівартість продуктів (ПШГ інтеркальованих біологічно активними речовинами) по сировині і допоміжним матеріалам. .	220

ВИСНОВКИ	223
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	226
ДОДАТОК А	249
ДОДАТОК Б	252
ДОДАТОК В	253
ДОДАТОК Г	254
Список публікацій за темою дисертації	254
ДОДАТОК Д	257
ДОДАТОК Е	274

ВСТУП

Актуальність теми.

Аналіз сучасної наукової літератури показує, що подвійно-шаруваті гідроксиди є новітніми перспективними наноматеріалами, цікавість до яких зростає з кожним роком. Аніонообмінні властивості ПШГ дозволяють використовувати ці речовини для видалення небезпечних аніонів з водних розчинів, також їх можна використовувати для хімічного розділення органічних просторових ізомерів, як каталізатор або каталітичну основу, в хімічному синтезі, ПШГ на основі гідроксидів металів, що змінюють забарвлення при зміні ступеня окиснення, застосовують як оптичні функціональні матеріали.

Існує широкий спектр біологічно-активних речовин аніонної природи, що можуть бути інтеркальовані у структуру ПШГ, тому вони є багатообіцяючими нетоксичними матрицями, що можуть бути застосовані у медичній, косметичній та ветеринарній галузях, для кращої доставки ліків та активних компонентів. Зважаючи на переваги таких компонентів, та широкий спектр наноматеріалів, що можна отримати на основі інтеркальованих ПШГ, вивчення і оптимізація методів їх синтезу є важливим завданням у галузі хімічної технології.

Аналіз опублікованих наукових робіт, що присвячені дослідженню ПШГ, способам їх одержання та властивостям, показав, що враховуючи особливу цікавість викликають дослідження ПШГ як альтернативних оболонок для лікарських засобів та біологічно-активних речовин з метою одержання препаратів, що поступово виділятимуть діючий компонент під впливом оточуючого середовища. Важливою перевагою ПШГ є можливість отримати величезну різноманітність продуктів з дуже широким діапазоном хімічного складу, структури, морфології та розміру частинок, змінюючи методи та умови синтезу. Незважаючи на велику кількість досліджень різноманітних подвійно-

шаруватих гідроксидів та широкий інтерес до них у науковій спільноті, досі недостатньо теоретичних даних про власне процес формування частки ПШГ та вплив способу синтезу, умов його проведення та інтеркальованого аніону на властивості одержаних сполук. До нерозкритих питань по темі одержання біологічно-активних матеріалів на основі подвійно-шаруватих гідроксидів із контрольованим складом та властивостями можна віднести:

- Послідовність процесів і реакцій під час формування та кристалізації ПШГ. Відсутнє експериментальне обґрунтування теоретичних припущень про стадійне протікання формування частки ПШГ.
- Можливість інтеркаляції певних аніонних агентів (таких як активні сполуки галогенів, перекисні структури, похідні біологічно-активних барвників, тощо), залежність можливості інтеркаляції від розміру молекули, природи та концентрації, а також вплив інтеркальованого аніону на властивості кінцевих продуктів синтезу.
- Вплив на властивості інтеркальованих активними аніонами ПШГ умов синтезу. Невідомо як на склад і технологічні характеристики впливають температура, рН синтезу, швидкість подачі реагентів та ін.

Таким чином, незважаючи на великий інтерес до ПШГ і їх можливого застосування у найрізноманітніших галузях, завдяки їх корисним властивостям, існує багато питань, що потребують більш детального вивчення та теоретичного обґрунтування. Тому розширення знань про можливості інтеркаляції різноманітних речовин у міжшаровий простір ПШГ з метою одержання біологічно-активних компонентів пролонгованої дії із контрольованими характеристиками є актуальним на сьогодні.

Також велику цікавість викликає питання можливості зберігання ПШГ, інтеркальованих активними компонентами, тобто їх стабільності, їх біологічної активності та впливу на живі організми.

Вирішення озвучених вище питань вимагає проведення широкого спектру досліджень, шляхом вивчення теоретичних засад та підкріплення їх емпіричними дослідженнями, за результатами яких можна робити вичерпні висновки, що дозволять отримати новітні біологічно-активні матеріали, що матимуть широкий спектр корисних властивостей.

Мета і завдання дослідження.

Метою дисертаційної роботи є конструювання формул та синтез відповідних Zn-Al подвійно-шаруватих гідроксидів, інтеркальованих різноманітними біологічно-активними аніонами, як новітніх матеріалів пролонгованої дії та визначення механізму їх формування, вплив умов одержання (температури, pH, швидкості подачі реагентів, концентрації активної речовини у реакційному середовищі) на процес синтезу та властивості одержаних речовин.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання:

1. Вивчити механізм формування Zn-Al ПШГ, визначити його основні стадії та послідовність протікання процесів;
2. Експериментально дослідити закономірності процесу синтезу Zn-Al нітратного ПШГ, як основи для інтеркаляції, визначити оптимальні умови одержання;
3. Теоретично сконструювати формули та визначити можливість синтезу відповідних Zn-Al ПШГ, інтеркальованих сполуками активного хлору (аніоном гіпохлориту та дихлорізоціанурату), активного бромиду (аніоном гіпоброміту), перекисними сполуками (аніоном пероксимолочної кислоти та/або перекисом водню, аніоном персульфату) та біологічно-активними органічними сполуками (аніоном картаміну та його похідними з настоєм сафлору красильного);
4. Вивчити вплив умов синтезу та інтеркальованого аніону на характеристики процесу та властивості одержаних Zn-Al ПШГ;

5. Розробити технологічні схеми одержання Zn-Al ПШГ інтеркальованих різноманітними біологічно-активними аніонами і провести оцінку витрат на їх виробництво.

Об'єкт досліджень: процеси синтезу Zn-Al ПШГ, інтеркальованих різноманітними біологічно-активними аніонами.

Предмет досліджень: технологічні параметри процесів одержання Zn-Al ПШГ, інтеркальованих різноманітними біологічно-активними аніонами методом синтезу при постійному рН.

Методи досліджень: рН-метричне титрування (вивчення механізму формування ПШГ); візуальні спостереження за перебігом синтезу, вивчення седиментаційних властивостей шляхом хроновимірюванні висоти шару осаду (дослідження технологічних характеристик синтезу, та виявлення явища ексфоліації); гравіметричне визначення виходу продукту та вмісту водорозчинних домішок; йодометричне титрування (складання матеріального балансу шляхом визначення вмісту активного компоненту на кожному з потоків); рентгенофазовий аналіз (вивчення фазового складу, міжплощинної відстані та розмірів кристалітів отриманих ПШГ); оптична мікроскопія та мікрометричне визначення розміру часток осаду (вивчення розміру та морфології часток осаду); ІЧ-спектроскопія (вивчення складу синтезованих ПШГ); мікробіологічний аналіз (вивчення біологічної активності синтезованих Zn-Al ПШГ), колориметричні вимірювання (дослідження характеристик кольору зразків).

Зв'язок роботи з науковими планами, темами.

Дисертаційна робота виконана відповідно до планів науково-дослідних робіт Державного вищого навчального закладу "Український державний хіміко-технологічний університет" та держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України: "Дослідження процесів синтезу, властивостей і аналізу харчових добавок, косметичних засобів та їх складових"

(2021-2025 р., державний реєстраційний номер 0121U112071), "Експериментальні і теоретичні закономірності гетерогенних процесів синтезу функціональних фосфатних, гідроксидних та оксидних матеріалів" (2020-2022 р., державний реєстраційний номер 0120U101971).

Наукова новизна:

1. Вперше практично обґрунтовано теоретичні уявлення про механізм утворення ПШГ, визначено, що Zn-Al ПШГ формується через стадію утворення подвійно-шаруватої основної солі $Zn_{0,8}Al_{0,2}(OH)_{1,93}(NO_3)_{0,27}$ для нітрат-інтеркальованого та $Zn_{0,8}Al_{0,2}(OH)_{1,33}(Cl)_{0,87}$ для хлорид-інтеркальованого (у формулах не наведено кристалізаційну воду), яка у процесі старіння осаду та кристалізації переходить у ПШГ. Виявлено вплив інтеркальованого аніону на механізм протікання цього процесу: визначено, що при інтеркалюванні хлоридом кінець реакції припадає на співвідношення $U(NaOH)/U(Me)=2,27$, надлишок NaOH чітко вказує на паралельне протікання як процесу формування первинної аморфної частки Zn-Al подвійно-шаруватого гідроксиду з захопленням у структуру частки маткового розчину, так і її старіння, тобто кристалізації;
2. Вперше показано вплив температури та pH синтезу, а також швидкості подачі реагентів на седиментаційні властивості, вихід, розмір часток та фазовий склад нітрат-інтеркальованих Zn-Al ПШГ, як матриць для введення біологічно-активних аніонів. Підвищення температури та швидкості подачі реагентів призводить до збільшення кристалічності та підвищення швидкості седиментації. При збільшенні pH вихід зростає, натомість падає при підвищенні швидкості подачі реагентів. Висловлено обґрунтовану гіпотезу про зміну механізму формування ПШГ при температурі 30 °C, що підтверджується різким зниженням швидкості седиментації та стрибкоподібним зниженням розміру часток Zn-Al ПШГ.

Аналізом седиментаційних кривих виявлено, що рН нульового заряду частинок Zn-Al-NO_3 ПШГ близький до 10, оскільки седиментація завершується практично повністю до 5 хвилини відстоювання, кінцева товщина шару складає 14,2 % (в порівнянні з 71,4 % для рН 7);

3. Вперше зафіксовано явище ексfolіації Zn-Al ПШГ, інтеркальованих різноманітними аніонами (гіпохлорит, дихлорізоціанурат, гіпоброміт аніони та у присутності вільного перекису водню), безпосередньо під час синтезу при постійному рН: відносна товщина шару осаду через 30 хвилин відстоювання складає наприклад 94 % від початкової висоти для Zn-Al-NaOCl-8-20 . Висловлено гіпотезу, що ексfolіація відбувається внаслідок дії окисників.
4. Вперше синтезовано зразки цинк-алюмінієвих ПШГ інтеркальованих аніонами гіпохлориту, дихлорізоціанурату, гіпоброміту і персульфату. Шляхом йодометричного титрування визначено вміст активних компонентів: до 3,32 % масових гіпохлориту, до 1,57 % масових дихлорізоціанурату, до 4,10 % масових гіпоброміту, до 7,47 % масових персульфату. Визначено вплив умов синтезу на вміст біологічно-активного компоненту ПШГ та зміну вмісту з часом, визначено біологічну активність найбільш перспективних зразків;
5. Вперше виявлено можливість часткового заміщення молекул кристалізаційної води у структурі подвійно-шаруватого гідроксиду молекулами перекису водню, при синтезі в присутності вільного перекису водню. Вперше синтезовано цинк-алюміній нітратний ПШГ у якому 29,8 % молекул кристалізаційної води заміщено на молекули перекису водню;
6. Визначено порядок реакції персульфату калію із калій йодидом при йодометричному визначенні персульфату при температурі 50 °C та концентрації персульфату 4,4 г/л. Показано, що до 10 хв реакція протікає зі

швидкістю $1,8 \cdot 10^{-3} \frac{\text{моль} \cdot \text{л}}{\text{хв}}$. Однак після 10 хв швидкість знижується до $0,5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{моль} \cdot \text{л}}{\text{хв}}$. Слід зазначити, що на другому відрізку часу реакція має псевдонульовий порядок. Висловлено гіпотезу, що першому відрізку часу реакція характеризується псевдопершим порядком і ймовірно відбувається зміна механізму процесу з гомогенного до гетерогенного.

7. Вперше синтезовано зразки цинк-алюмінієвого ПШГ, інтеркальованого картаміном та його похідними, при проведенні процесу в середовищі водного екстракту прянощі сафлору. Для використання цього ПШГ в якості пігменту визначено кольорові характеристики в системі CIE Lab: a=12, b=53, L=43, S=54.

Практичне значення одержаних результатів.

Проведені дослідження показали широкі можливості для отримання різноманітних біологічно-активних матеріалів пролонгованої дії на основі подвійно-шаруватих гідроксидів, інтеркальованих різноманітними біологічно-активними сполуками. Це дає можливість значно розширити асортимент безпечних твердих дезінфектантів та біологічно-активних пігментів. Таким чином запропоновано ряд речовин на основі Zn-Al ПШГ інтеркальованих аніонами гіпохлориту, дихлорізоціанурату, гіпоброміту, перекисом водню, персульфатом та аніоном картаміну та його похідними для застосування їх у якості ефективних твердих дезінфектантів для обробки як відкритих уражень так і поверхонь. Такі матеріали можуть знайти своє застосування у харчовій, косметичній, медичній та ветеринарній галузях.

Розроблено принципові технологічні схеми для виробництва Zn-Al ПШГ інтеркальованих: гіпохлоритом, дихлорізоціануратом, гіпобромітом персульфатом перекисом водню, картаміном та його похідними з настоєм сафлору красильного.

Особистий внесок здобувача полягає у всебічному аналізі наукових праць та інших літературних джерел за темою дисертаційної роботи, плануванні підготовці та проведенні експериментальних досліджень, проведенні аналізів властивостей отриманих зразків, обробки результатів аналізів шляхом проведення необхідних розрахунків, побудови відповідних діаграм, графіків і таблиць, а також аналізі отриманих даних, підготовці тез доповідей та участі у наукових конференціях, підготовці даних для написання статей та публікацій у співавторстві. Постановка задач, обговорення одержаних результатів та складання висновків проводилися спільно із науковим керівником доцентом к.т.н. Коваленком В. Л.

Внесок співавторів спільних публікацій полягає в науковому керівництві, наданні доступу для проведення спеціальних досліджень та аналізів, які потребують кваліфікованих виконавців, проведенні експериментальних досліджень та аналізів одержаних зразків, обговоренні та підготовці публікацій за результатами досліджень.

Автор висловлює подяку к.ф.-м.н. О. Баскевичу (ННІ Український державний хіміко-технологічний університет Українського державного університету науки і технологій), PhD, Associate Professor Gregorio Guadalupe Carbajal Arizaga (Department of Chemistry, University of Guadalajara. Guadalajara, Jalisco, Mexico), к.б.н. В. Бригадиренко (Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара) за можливість використання наукового обладнання, проведення аналізів, консультації і допомогу в підготовці публікацій.

Апробація результатів дисертації.

Матеріали дисертаційної роботи доповідалися і обговорювалися на V міжнародній науково-практичній конференції «Хімія, біо- і нанотехнології, екологія та економіка в харчовій та косметичній промисловості» (Харків, 2017 р.); EastWest Chemistry Conference (Львів, 2018 р.); I Міжнародній (XI

Українській) науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» (Вінниця, 2018 р.); 85-й Ювілейній Міжнародній науковій конференції молодих учених, аспірантів і студентів «Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті» (Київ, 2019 р.); VII міжнародній науково-практичній конференції «Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і системах сталого розвитку – КМХТ-2019» (Київ, 2019 р.); IX Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (Дніпро, 2019 р.); Міжнародній науково-технічній онлайн конференції «Харчова хімія. Сучасні методи виробництва продуктів харчування, харчові добавки, пакувальні матеріали» (Львів, 2020 р.); 86-й Міжнародній науковій конференції молодих учених, аспірантів і студентів "Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті" (Київ, 2020 р.); IV Міжнародній (XIV Українській) науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» (Вінниця, 2021 р.).

Публікації.

Наукові результати дисертації викладено у 11 друкованих роботах, серед них: 4 наукових статті (усі проіндексовано міжнародною наукометричною базою даних Scopus; 7 тез та матеріалів доповідей наукових конференцій.

Структура і обсяг дисертації.

Дисертаційна робота складається із анотації на двох мовах, вступу, дев'яти розділів, висновків, списку використаних джерел (146 найменування), семи додатків, містить 97 рисунків, 24 таблиці. Загальний обсяг дисертації – 278 сторінок.

РОЗДІЛ 1

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД І ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ

1.1. Загальні відомості про подвійно-шаруваті гідроксиди.

Подвійно-шаруватим гідроксидом (ПШГ) називають α -модифікацію гідроксиду металу-«хазяїна» де іони металу-«хазяїна» частково заміщені «гостьовими» іонами металів у кристалічній решітці. Вони відносяться до специфічної групи шаруватих матеріалів, що складаються із позитивно заряджених шарів гідроксиду та міжшарового простору, заповненого інтеркальованими аніонами та кристалічною водою [1].

В якості головуючих катіонів виступають двовалентні метали (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} та ін.). Метали-«гості» – це традиційно трьохвалентні (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} та ін.), що, займаючи місце у структурі ПШГ, створюють надлишковий заряд, який може компенсуватися інтеркальованими аніонами. За час дослідницької діяльності було розглянуто також можливість використання в якості гостей чотирьохвалентний метал (Ti^{4+}), але це потребує детальнішої практичної розробки [2].

У загальному вигляді хімічний склад ПШГ можна записати наступним чином: $M(\text{II})_{1-x}M(\text{III})_x(\text{OH})_2$, де $M(\text{II})$ – двовалентний катіон металу-«хазяїна»; $M(\text{III})$ – трьохвалентний катіон металу-«гостя»; A – інтеркальований аніон; n – заряд інтеркальованого аніону; x та y – фракційні константи [3].

Переважно, коли радіуси катіонів металів-«хазяїна» та «гостя» близькі, шари формуються легко. Хімічний склад ПШГ можна регулювати за допомогою встановлення співвідношення $M(\text{II})$ та $M(\text{III})$ і типу катіонів металів чи міжшарових аніонів. Різноманітний хімічний склад призводить до утворення різних структур. Особливості структури таких сполук і різноманітність катіонів,

які можуть входити до їх складу, можуть забезпечити специфічні іонообмінні [4], сорбційні [5, 6], електричні [7], каталітичні [8, 9] та магнітні властивості [10] ПШГ та продуктів їх термічної деструкції, що можуть, наприклад, спостерігатися при одночасному введенні у систему катіонів заліза та кобальта [11].

Тісний зв'язок між шарами гідроксиду та міжшаровими аніонами залежать від таких аспектів:

- 1) електростатична взаємодія між центрами катіонів металів та інтеркальованими аніонами;
- 2) водневі зв'язки між оксигідрилом та інтеркальованими аніонами [12].

Із зменшенням вмісту $M(III)$ щільність позитивного заряду шарів гідроксиду металу-«хазяїна» зменшується, що знижує електростатичну взаємодію між центральними катіонами металів та аніонами у міжшаровому просторі. Крім того, ПШГ інтеркальовані органічними аніонами мають більшу відстань між позитивно зарядженими шарами, ніж у тих, що інтеркальовані неорганічними аніонами [13].

У процесі формування структури ПШГ шари можуть розміщуватись по-різному відносно один одного. Це явище призводить до утворення двох основних типів поліструктур: $3R$ з ромбічною симетрією та $2R$ із гексагональною симетрією. Політип $3R$ характерний для природного мінералу гідроталькиту, склад якого виражається формулою $[Mg_6Al_2(OH)_{16}](CO_3) \cdot 4H_2O$. Більшість синтетичних ПШГ на основі системи $Mg-Al$ ізоструктурні із гідроталькітом, тому їх часто називають «гідроталькітоподібними матеріалами» [14].

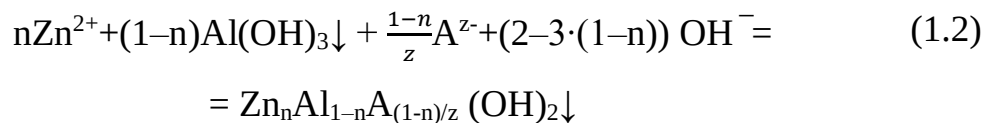
1.2. Теоретичні уявлення про механізми утворення ПШГ.

Існує три точки зору на механізм утворення ПШГ. Перша точка зору – хімічний механізм, згідно із яким утворення відбувається у дві стадії. Розглянемо

цей процес на прикладі Zn-Al подвійно-шаруватого гідроксиду. Перша стадія – утворення гідроксиду металу-«гостя» за реакцією (1.1).



Друга стадія являє собою взаємодію осаду $\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$ із катіоном металу-«хазяїна», надлишковою кількістю іонів OH^- та аніоном, що інтеркалюється. Усе це відбувається із утворенням більше нерозчинного осаду за реакцією (1.2).



Друга точка зору – кристало-хімічка, згідно із якою у малорозчинного ПШГ швидкість нуклеації набагато більша за швидкість кристалізації. Тому формування кристалічної решітки ПШГ протікає у два етапи. Перший етап дуже швидкий, це формування первинної аморфної частки, як агрегату зародка. Другий етап, більш повільний, кристалізація. Первинний аморфний зародок формується у кристалічну решітку (Оствальдовське старіння). Згідно із цим механізмом, утворення ПШГ – це кристало-хімічна реакція результат якої визначається швидкістю дифузії.

Третя точка зору – морфологічна. Через дуже високу швидкість нуклеації, ріст первинного аморфного зародка являє собою хаотичне дуже швидке утворення тонких «ниток» ПШГ. Це відбувається через те що первинному зародку легше формуватися на вже наявних зародках, аніж окрему у розчині. У результаті первинний аморфний зародок являє собою частково відкрито-комірковий композит. Матрицеутворювачем є ПШГ, а наповнювачем – маточний розчин [15].

1.3. Кристалізаційна вода у структурах кристалогідратів.

Кристалогідратами називають тверді кристалічні речовини у складі яких є зв'язана (кристалізаційна) вода.

Враховуючи різноманітність сполук кристалогідратів, вода може бути включена в кристалічну решітку кількома способами. За положенням кристалічної води у структурі кристалогідрату і поділяє гідрати на три основні класи [16, 17].

Перший клас називають гідратами з ізольованим центром. Характерною особливістю цієї структури є те, що молекули води не контактують одна з одною. Замість цього вони утворюють водневі зв'язки і вступають у ван дер Ваальсову взаємодію з молекулою сполуки, що їх оточує. Ці структури визначаються при аналізі різкими ендотермами дегідратації (на що вказують гострі ендотермічні піки в диференціальній скануючій калориметрії), вузькі діапазони втрати ваги (спостерігаються за допомогою термогравіметричного аналізу) і різкі смуги ОН в інфрачервоній спектроскопії.

Друга категорія – каналні гідрати, які мають кристалічні молекули води у вигляді ланцюжків вздовж певної кристалічної осі. Молекули води утворюють водневі зв'язки з сусідніми молекулами води. Ці структури мають різкі смуги ОН в інфрачервоних спектрах на відносно низькій частоті, але досить широкі діапазони втрати ваги термогравіметричного аналізу і широкі ендотермічні піки в диференціальній скануючій калориметрії. Температура дегідратації зазвичай нижча порівняно з кристалогідратами першої категорії. Крім того, після зневоднення молекули води можна видалити, не впливаючи на вихідну структуру гідрату. Порожнини, що залишилися в зневодненому десольваті, можуть бути знову заповнені іншим розчинником, зберігаючи при цьому початкову кристалічну структуру. Прикладом може слугувати цефалексин. У сольваті ацетонітрилуцефалексину молекули ацетонітрилу можуть бути заміщені

молекулами води без значної зміни його кристалічної структури. Молекули води, що входять до складу гідрату можуть бути знову витіснені ацетонітрилом зі збереженням початкової структури [18]. Такі гідрати можна розділити ще на два підкласи.

Деякі каналні гідрати можуть розширювати свої загальні розміри комірки, щоб поглинати додаткову воду в не стехіометричних кількостях і називаються гідратами із розширюваними каналами [16].

Інші можуть зберігати розміри елементарної комірки навіть після поглинання кількох молярних еквівалентів води [19, 20]. Наприклад, тригідраттопотекану HCl може поглинути до двох додаткових молей води, зберігаючи при цьому ту ж саму основну кристалічну структуру [21].

Третій клас називається іонно-асоційованими гідратами, і вони містять іонно-координовану воду. Для цього класу характерні високі температури дегідратації високу міцність зв'язку цього типу [22].

1.4. Інтеркаляція.

Шаруваті матеріали можуть надавати розширюваний міжшаровий двовимірний простір для організації розміщення введеного аніону [23, 24]. Інтеркаляцією називають оборотній процес внесення аніонів гостьового типу у шаруваті матеріали-хости при збереженні при цьому особливостей структури базового матеріалу-матриці.

На рис. 1 показано схематичний опис інтеркаляції [25].

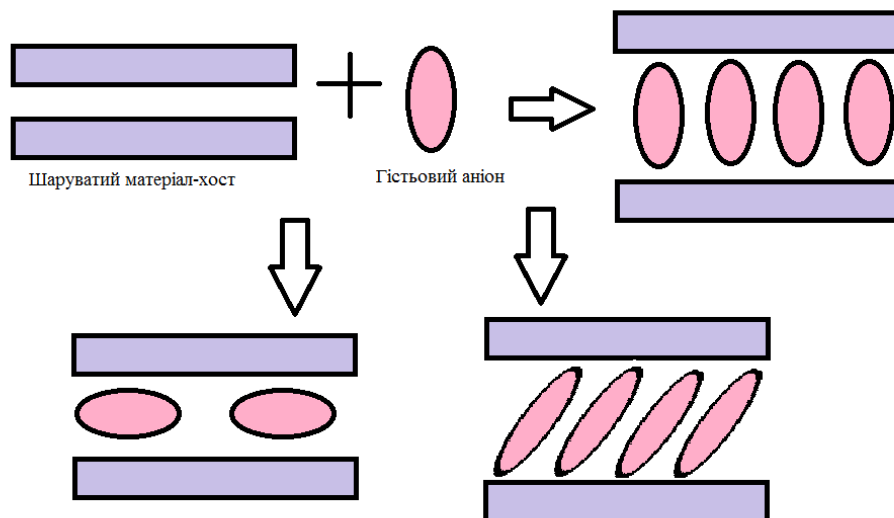


Рисунок.1.1 – схематичне зображення інтеркаляції.

Різноманітні шаруваті матеріали, такі як графіт, глиноподібні мінерали, дихалькогеніди перехідних металів, фосфати і фосфонати металів, оксиди перехідних металів та власне ПШГ можуть виступати як матеріали-матриці для інтеркаляційних сполук.

Тверді електроліти також можна розглядати як господарів, що містять у собі рухливі іони гостей, але вони не є інтеркаляційними системами, якщо концентрація гостей не може буди різноманітною.

Існує три основні методи інтеркаляції: розміщення матриці у газовій фазі інтеркаляту; розміщення господаря в рідині, яка містить або сама є інтеркалятом, або містить у своєму складі молекули речовини, яка може реагувати в присутності господаря з вивільненням інтеркаляту; або ж пропускаючи струм через гальванічну комірку, де господар є одним із електродів.

Шаруваті дихалькогеніди перехідних металів мають хімічний символ MX_2 , де М – перехідний метал групи IV В (Ti, Zr, Hf), V В (V, Nb, Ta) або VI В (Cr, Mo, W) періодичної системи, X - один із халькогенів (S, Se, Te) групи VII А. Кристалічна структура складається з «бутербродів» щільно упакованих площин

халькогенметал-халькоген, покладених один на одного вздовж кристалографічної осі, як показано на рис. 2.

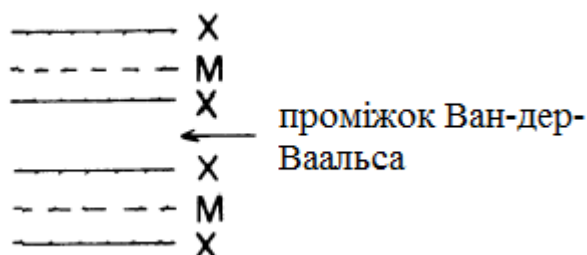


Рисунок.1.2 – спрощений загальний вигляд шаруватої структури ди-халькогенідів перехідних металів.

Через слабкі зв'язки ван дер Ваальса між сусідніми площинами халькогену шари легко розділяються, і різні атоми або навіть великі органічні молекули можуть вбудовуватись у проміжок ван дер Ваальса. Два типи координації атома металу у сполуках халькогенів, а саме октаедричні та тригональні призматичні рис. 3.



Рисунок.1.3 – Два типи координації атома металу у сполуках халькогенів.

Оскільки структури утворені щільно запакованими площинами атомах їх можна описати, використовуючи звичайні позначення ABC. Таким чином позначаються позиції халькогену великими літерами (ABC), розміщення атомів металів – малими літерами (abc), а місця інтеркальованих атомів – грецькими

літерами (α , β , γ). Три найбільш поширені структури чи політипи показані на рис. 4.

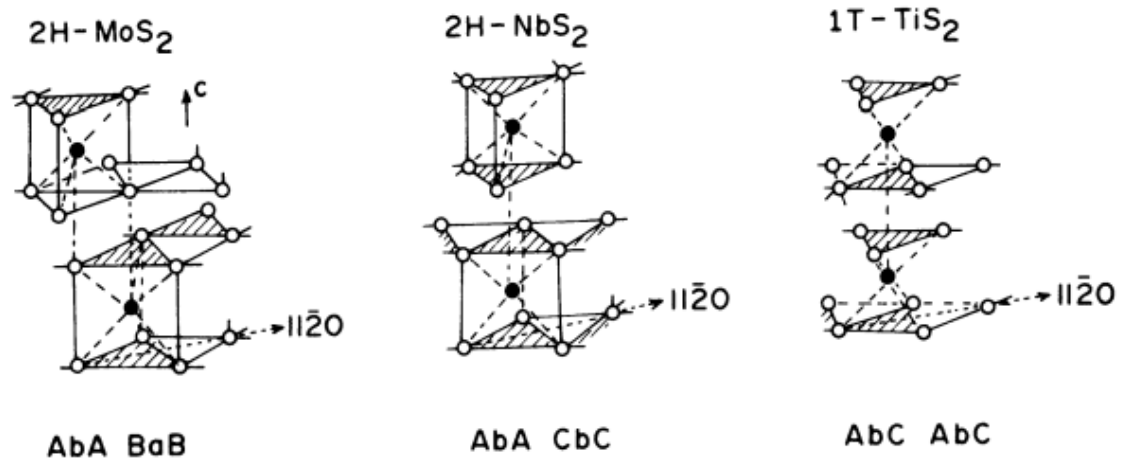


Рисунок.1.4 – Найбільш поширені політипи інтеркаляційних структур.

Політип 1Т складається з октаедрично координованих «бутербродів» (AbC) і зустрічається у сполуках групи IV В та V В. Одиниця комірки висотою в один шар (звідси і «1» в «1 Т»), а структура має тригональну симетрію (Т). Структури 2Н (двошарові елементарні осередки, гексагональної симетрії «Н») мають тригональну призматичну координацію атомів металу (AbA), але вони відрізняються послідовністю укладання із «бутербродів». У структурі 2Н-NbS₂, що спостерігається для групи атомів металу V В, атоми металу лежать один над одним уздовж осі с у структурі MoS₂, що спостерігається для атомів металів VI В групи, але у структурі цього нема.

Саме здатність ПШГ до інтеркаляції, що дозволяє отримувати матеріал із заздалегідь заданими властивостями для конкретних практичних задач, дає важливий поштовх для їх детального вивчення [14, 26, 27]. Інтеркаляція може відбуватися при синтезі ПШГ методом співосадження та аніонного обміну. В разі методу співосадження суміш розчинів солей двох металів додають в реактор, що містить розчин модифікатору, або функціонального аніону. При цьому введення

модифікатора у міжшаровий простір відбувається безпосередньо у процесі формування шарів гідроксиду [28].

Метод аніонного обміну дозволяє ввести модифікатор за рахунок реакції заміщення вихідного міжшарового аніону [29]. Цей метод здійснюється у два етапи. На першому – синтезується ПШГ-прекурсор, з інтеркальованими в міжшаровий простір нітрат- чи карбонат-аніонами. Як правило, в якості початкового міжшарового аніону вибирають нітрат-аніон, оскільки він легко вступає в реакції аніонного обміну [30]. На другому етапі здійснюється взаємодія ПШГ-прекурсора з розчином аніону-модифікатора. Величина рН розчину модифікатора, температура та кристалічність модифікованого зразка впливають на ступінь інтеркаляції, а також на спосіб упакування молекул-модифікаторів у міжшаровому просторі ПШГ.

Особливий інтерес представляє вивчення особливостей інтеркаляції ПШГ різними комплексами, що можуть надати готовому продукту різноманітні якості [31 – 33].

1.4.1. Перспективні інтеркаляти.

Останнім часом ПШГ викликають увагу завдяки перспективам у їх потенціальному технологічному застосуванні у різноманітних галузях: для каталізу, у якості електродів, сенсibilізаторів, сепараторів та для синтезів органічно-неорганічних нанокмполімерів, у якості матриць для різноманітних корисних аніонів для косметичної, фармацевтичної та медичної галузей, та ін. Таким чином і актуальність вивчення можливих найперспективніших інтеркальованих аніонів обумовлена тим, що оптичні та електронні властивості як гостя, так і хазяїна можуть бути модифіковані у процесі отримання інтеркальованого матеріалу.

У літературних джерелах є відомості про інтеркаляцію різноманітних аніонів органічних речовини, наприклад, карбонових кислот, аніонів полімерів, циклодекстрину, органічних фосфорних кислоти та фулерену у ПШГ.

Інтеркаляція органічних речовин у ПШГ, як правило, досягається такими методами: аніонообмін, реконструкція та співосадження. Зокрема, метод співосадження часто застосовувався для безпосереднього утворення композитів ПШГ інтеркальованих аніонами органічних речовин [34].

До матеріалів на основі ПШГ можна віднести люмінесцентні матеріали, біоматеріали, каталізатори. Також на основі системи з кількома модифікаторами, що складаються з гідроксипропіл-сульфобутил-бета-циклодекстрину натрію, додецилбензолсульфонату і таурину, були розроблені та виготовлені матеріали з метою покращення властивостей вогнезахисних епоксидних нанокompозитів [35].

Цікавою віхою досліджень є вивчення таких матеріалів на основі ПШГ як перспективних нанооболонки у покращенні методу доставки ліків завдяки розвитку нанотехнологій [36 – 40], завдяки їх властивостям стабілізувати міжшаровий аніон при зовнішніх жорстких умовах [41, 42], високій швидкості клітинного поглинання через клатрин-опосередкований ендоцитоз [43, 44], низьку токсичність за рахунок рН розчинення близькому фізіологічному рН [45, 46] і легкої модифікації поверхні для додаткової функціональності [47].

Відомі дослідження в ході яких було успішно інтеркальовано 2-аміноетансульфонат, тобто біомолекулу таурину, у подвійно-шаруватих гідроксидів, що містять кальцій, за допомогою оптимізованої твердофазної інтеркаляції [48]. Інтеркаляція біологічно активних речовин, таких як протиракові або протизапальні препарати та терапевтичні гени в ПШГ, як повідомляється, різко посилює лікувальну ефективність, а також обумовлює поступове вивільнення молекул ліків [49, 50].

Для об'єднання переваг органічних пігментів та неорганічних пігментів, можна за допомогою інтеркальованих ПШГ сконструювати органо-неорганічні пігменти комбінованого складу. Таким чином можна значно розширити асортимент стійких і порівняно дешевих (органо-) неорганічних пігментів. Наприклад, за допомогою таких комбінованих сполук які мають у своєму складі аніони харчових барвників Zn-Al і Acid Yellow 17 [51, 52, 53], Mg-Al і о-метиленовий червоний [54], Ni-Fe і о-метиленовий червоний [55], Zn-Al і Morilka Yellow 3 [56, 57], Zn-Al і Acid Yellow 3 [58], Zn-Al та біаніон Acid Green 28 [59].

Серед прикладів використання реакції отримання забарвлених речовин на основні ПШГ, як побічних корисних продуктів можна навести очищення стічних вод від аніонів барвників шляхом іонного. Зокрема, Evans Blue був екстрагований за допомогою Zn-Al LDH [60], і помаранчеві барвники – з використанням Zn-Al LDH [61]. Різні азобарвники [62], в тому числі Remazol Brilliant Violet [63], екстрагували за допомогою Ni-Al LDH, сині барвники (включаючи Maya Blue) [64] – з використанням Zn-Al LDH, метиловий оранжевий [65] – з Zn-Al LDH. Амарант [66] видаляли зі стічних вод за допомогою Mg-Al LDH, Кислотний жовтий [67] – з Mg-Al LDH, Конго червоний [68] – з Ni-Al LDH та індигокармін [69] – з використанням Mg-Fe LDH. Таким чином можна навіть представити виробництво таких матеріалів як те, що не лише знижує собівартість цінного продукту синтезу, а й може поліпшити екологічні аспекти виробництва з використанням на певних стадіях барвників.

Перспективним є використання ПШГ в якості наноконтейнерів для спеціальних аніонів, наприклад, ліків [70, 71], біологічно активних добавок [72] та харчові добавок [73, 74] та ін. Також, самі по собі ПШГ мають оптичні властивості, що обумовлюють їх можливість виконувати сонцезахисні функції.

Виробництво нанокомпозитів на основі ПШГ як альтернативної матриці для переносу лікарських засобів проти різноманітних захворювань росте завдяки

їх високій міжшаровій стабільності, високій швидкості клітинного поглинання через клатрин-опосередкованого ендоцитозу [75, 76], низька токсичність за рахунок фізіологічного рН розчинення [77, 78] і легко модифікованої поверхні додатковими функціональними групами [79].

Лікарська дія речовин зазвичай залежить як від дози та часу. Таким чином, щоб зменшити дозу, та збільшити час вивільнення засобу, необхідно надати міцну оболонку, що дозволить доставляти діючі речовини якомога ближче до місця їх дії. Тож, особливо перспективне застосування наночасток загалом та ПШГ полягає у їх природі, яка обумовлює такі корисні властивості які стали причиною їх глибокого дослідження: загальна стійкість до вивільнення функціональних аніонів; висока внутрішня фармакологічна активність у порівнянні зі звичайними препаратами. Вони також покращили перенесення малорозчинних у воді препаратів, адресне транспортування препаратів клітинно-або тканиноспецифічним методом, трансцитоз-препаратів через щільні епітеліальні бар'єри (кров'яно-мозковий бар'єр включно), а також доставка великих макромолекул ліків до внутрішньоклітинних ділянок [80 – 83]. Таким чином, синтез ПШГ для доставки ліків охопив широку групу засобів для лікування, включаючи і речовини для поліпшення станів при захворюваннях ЦНС [84], рак [85], протизапальні засоби та антибіотики [86] та візуалізуючі агенти [87].

Також при дослідженні систем транспортування ліків, більшість досліджень продемонстрували гарну та успішну інтеркалацію різних ліків або в матриці на основі цинк-алюміній, або в магній-алюміній ПШГ з використанням методів співосадження та/або іонного обміну [88, 89].

За вже застарілою теорією вважалося що саме пасивна дифузія є основним механізмом транспортування лікарських засобів через біологічні бар'єри, і є ключовим фактором у фармакінетиці. Більш сучасні дослідження показали

значний вплив саме переходу ліків через біологічні мембрани на загалом процес транспортування, у доповнення до існуючого пасивного механізму, тож обидва процеси є важливими [90].

У випадку ПШГ позитивно заряджений зовнішній шар системи притягується до негативно зарядженої клітинної мембрани, що обумовлює легке проникнення ПШГ у клітини [91]. У цій галузі існують дослідження, що показали вплив поверхневого заряду ПШГ на механізм його клітинного поглинання [92].

При вивченні конкретних ендоцитозних шляхів постачання ПШГ у клітину, блокували клартин та кавеолін-опосередковані шляхи (ендоцитотичні рецептори) з використанням хлорпромазину і ністатину (інгібіторів) відповідно на нервову клітину. При блокаді за допомогою хлорпромазину після лікування препаратами на основі ПШГ не спостерігалось утворення візікул, але явний ефект, як при лікуванні ністантином, також був відсутній [93, 94]. Тож при дослідженні протиракових ліків було визначено, що інтеркальваний ПШГ входить в ракову клітину шийки матки саме вище згаданим клартин-опосередкованим ендоцитозом [95, 96].

Інтеркаляція нуклеозидмонофосфатів та дезоксирибонуклеїнової кислоти в Mg-Al ПШГ за допомогою методу аніонного обміну, інтеркаляція глутамінової кислоти, аспарагінової кислоти та полі-аспарагінової кислоти також у матрицю Mg-Al ПШГ методом співсадження повідомлялося. Інтеркаляція фенілаланіну і тирозину у Zn-Al ПШГ шляхом іонного обміну [97].

Ішними словами, у світі сучасних хімічних технологій подвійно-шаруваті гідроксиди являють собою якнайперспективніший матеріал-матрицю на основі якого можна виробляти речовини, склад яких може бути контрольованим, що матимуть найрізноманітніші функції як індивідуальних речовин, так і їх комбінацій, та додатково будуть більш хімічно стабільними, матимуть високу спорідненість до живих тканин та низьку токсичність, при порівняно легкому

синтезі та низькій ціні реагентів.

1.4.2. Сполуки активного хлору.

Сполуки активного хлору являють собою ряд речовин, що характеризуються високою біологічною активністю та реакційною активністю.

Ряд добре відомих поліхлорованих хімікатів є токсикологічно та екологічно небезпечними. Однак хлоровані органічні хімікати з молекулярною масою від 200 до 600 становлять є безперечно незамінними біологічно активними речовинами, що широко затосовуються у фармацевтичній та аграрній галузях.

Відомо, що введення атома хлору в одне або декілька специфічних положень біологічно активної молекули може суттєво покращити внутрішню біологічну активність. У деяких випадках присутність атома хлору має вирішальне значення для значної активності сполук, як природнього походження так і синтетичних. Але в інших випадках хлорування зменшує або скасовує біологічну активність, як це показано для гомологів хлордану. Таким чином, атом хлору, як і будь-який інший замісник, є модулятором активності [98].

Дезінфікуючі засоби з активним хлором широко поширені як препарати, що мають високу бактерицидну активність щодо як вегетативної, так і спорової мікрофлори. В основі дії хлорвмісних препаратів лежать окиснення та пригнічення важливих ферментних реакцій, денатурація білка. Вплив хлору викликає незворотні зміни у цитоплазмі та клітинній стінці. До хлорвмісних відносяться багато препаратів.

Традиційними засобами дезінфекції є хлорактивні препарати органічної (тозілхлорамід натрію, хлорпохідні цианурової кислоти і гідантоїну) і неорганічної (гіпохлорити) природи. Спроби класифікації існуючих хлорних

препаратів призвели до виділення трьох великих груп: гіпохлоритів (натрію, кальцію); хлорамінів; хлор-ізоціануратів.

Гіпохлорит натрію має дезінфікуючу дію на грам-позитивні та грам-негативні бактерії, туберкульозні палички, спори бактерій, хвороботворні грибки та віруси. Є дані про використання розчинів гіпохлориту натрію (0,03-0,05%) для лікування гнійних абсцесів, гнійних гайморитів, рожевих вугрів та трофічних виразок як зовнішній засіб та засоби для ін'єкцій. Гіпохлорит входить до складу синтетичних миючих засобів, що використовуються в побутовій хімії, до складу дезінфікуючої пасти з відбілюючим ефектом, дезінфікуючих засобів з окисними, хлоруючими та бактерицидними властивостями.

Як один з аналогів гіпохлориту використовується діоксид хлору. У літературі практично відсутні дані щодо виробництва та споживання діоксиду хлору. Це з тим, що діоксид хлору необхідно одержувати дома для споживання. Діоксид хлору добре розчиняється у воді, не реагуючи з нею при цьому. Діоксид хлору має сильніший дезінфікуючий вплив, ніж хлор. Є сильним бактерицидом, спороцидом та вірицидом. Прекрасно знищує запахи та присмаки. Не взаємодіє з аміаком. Дезінфекційна здатність не залежить від рН. Не потребує спеціальних сховищ. Зберігає високий залишковий вміст у воді.

До хлорамінів відносять ряд хлорпохідних органічних сполук, що мають загальну хімічну формулу RSO_2NH_2 , в яких один або обидва атоми водню, що знаходяться при азоті, заміщені хлором. Розрізняють хлорамін Б, якщо вихідним продуктом є бензол, та хлорамін Т, якщо використовують для цього толуол. Вживаний для дезінфекційних цілей хлорамін має назву хлораміну Б. Він являє собою сіль натрієву хлорамідубензолсульфо кислоти, має вигляд білого дрібнокристалічного порошку.

Слід зазначити, що сьогодні на зміну традиційним препаратам типу хлорного вапна, основної солі гіпохлориту кальцію, хлораміну (порошковим

формам) приходять досконаліші та якісніші торгові препарати на основі дихлорізоціанурової кислоти у вигляді таблеток та гранул.

Дихлорізоціанурова кислота та її натрієві солі, а також трихлорізоціанурова кислота, рекомендовані для дезінфекції технологічного обладнання, відрізняються високим вмістом активного хлору, значною бактерицидною активністю, стійкістю та низькою токсичністю для обслуговуючого персоналу. Насправді застосовуються розчини з концентрацією активної речовини близько 0,5%. Вважається, що основною діючою речовиною в цих таблетках є натрію дихлорізоціанурат. Насправді діючою речовиною є хлорноваста кислота, яка утворюється при взаємодії дихлорізоціанурату натрію з водою і існує в робочому розчині при значенні $\text{pH} = 6,2$, яке підтримується кислотою.

Активний хлор із молекул «хлор-ізоціануратів» вивільняється повільно, тому що препарат розчиняється у воді не відразу, і тільки 50% присутнього хлору вільні у вигляді HClO та ClO^- , а решта 50% пов'язані у вигляді ізоціануратів. Позитивною стороною цього є скорочення кількості маніпуляцій (бо не потрібно окремо додавати стабілізатор). У міру того, як вільний активний хлор використовується, пов'язаний активний хлор вивільняється для відновлення рівноваги, тим самим забезпечуючи більш тривалий бактерицидний ефект та більш високу стійкість до інактивації органічними матеріалами.

Здатність хлорнуватистої кислоти до утворення метастабільних, універсальних за спектром антимікробної дії сумішей оксидантів, дуже широко використовується в багатьох дезінфікуючих засобах, що генерують її при утворенні робочих розчинів. До цього типу дезінфектантів належать солі хлорціанурових кислот. Утворення при їх розчиненні у воді хлорноватої кислоти дозволяє зменшити концентрацію активного хлору в робочих розчинах

щонайменше в 10 разів у порівнянні з розчинами гіпохлориту натрію при досягненні вищої антимікробної активності.

Гіпохлорид натрію є сильним та ефективним дезінфікуючим засобом з високою біоцидною дією. Ця речовина виявляє виняткові дезінфікуючі властивості при знищенні бактерій, мікроскопічних грибів та вірусів, проте легко інактивується органічними речовинами [99]. Хімічні розчини гіпохлориту натрію характеризуються широкою застосовністю для дезінфекції твердих поверхонь, а також їх можна використовувати при знезараженні крові [100]. Гіпохлорит натрію являє собою хлор-вивільняючий агент, що володіє надзвичайно сильною окислювальною активністю. Він лежить в основі порушення внутрішньоклітинного гомеостазу бактерій за рахунок пошкодження клітинної активності білків. Для максимального дії біоциду рН середовища має бути низьким. Відомо, що хлоровивільні агенти володіють дуже сильною споріднюючою дією на бактеріальну ДНК і беруть участь в утворенні нуклеотидних лугів хлорного походження. Частіше всього вони індують розриви одноланцюгових молекул ДНК і знижують внутрішньоклітинну активність ендонуклеази [101]. Отже, бактеріальна ДНК є мішенню чутливості до гіпохлориту натрію.

У базових дослідженнях показано, що при наявності високих концентрацій хлорвидвільнюючих речовин і оптимального рівня рН біоцид володіє також біологічною активністю. Антимікробна дія препарату виявляється в лізисі бактеріальних клітин, при цьому спори втрачають свою білкову оболонку, що призводить до їх загибелі. Також в ряді досліджень [100] показано, що спори, оброблені хлоровмісними агентами, сприяють підвищеній проникності спорової оболонки. Існує припущення, що спороцидна дія цих хімічних речовин тісно пов'язана з руйнуванням оболонки спор грибків.

Експериментальні дослідження [101] показали, що цілодобові тест-мікроорганізми *E.coli* і *S. aureus* виявляють виражену чутливість до біоцидної активності цієї речовини, аналогічне дослідження, проведене [102] за оцінкою антимікробної активності кількох речовин, показало, що при лікуванні експериментальних мікроорганізмів, серед яких *E. coli* та *S. aureus* з гіпохлоритом натрію та гелем хлоргексидину, найбільші зони збудження росту бактерій були виміряні саме з цими двома речовинами [100]. Зниження кількості бактерій згідно із результатами обох досліджень доводить, що незалежно від форми випуску, в якому доступні антимікробні речовини (рідина або гель), NaClO проявляє сильну окислювальну дію по відношенню до мікроорганізмів.

Дигідрат дихлорізоціанурату натрію (NaDCC) є хімічною речовиною, яка діє на мікроорганізми так само, як і гіпохлорит натрію, вивільняючи вільний доступний хлор. Він ефективний проти широкого спектру бактерій, грибків, водоростей, вірусів та інших мікроорганізмів. Він широко використовується для очищення питної води, стічних вод, води у басейнах та спа-салонах, а також у багатьох промислових системах водопостачання [104, 105]. Як дезінфікуючий засіб він використовується як дезінфікуючий засіб проти інфекційних захворювань.

Також його можна використовувати у профілактичних цілях для дезінфекції навколишнього середовища, виробів медичного призначення (аспіраційних голівок, поверхонь вентиляторів тощо), оточення хворих та підготовки нових ліжок у лікарнях.

NaDCC є одним із найбільш економічно ефективних засобів профілактики інфекцій з низьким рівнем побічних ефектів, простим у повторенні, зручним та простим у використанні. Він також може пропонувати інші переваги щодо стабільності, безпеки, зниження ризику нещасних випадків і травм, початкових витрат і зручності [106].

1.4.3. Сполуки активного бромиду.

Сполуки активного хлору давно відомі як окислювачі та надійні антимікробні засоби. Вони широко застосовуються і по сьогодні завдяки своїй надійній бактерицидній дії, яка, однак, частково послаблюється ефектами споживання, які в основному впливають із взаємодії з білковими речовинами в середовищі патогенів, що підлягають знищенню [107].

Сполуки активного бромиду є їх специфічними функціональними аналогами, що характеризуються аналогічним способом прояву біологічної активності, однак мають ряд переваг.

Експерименти з кількісної оцінки хімічного впливу сполук активного хлору, що включали також дослідження сполук бромиду, показали, що останні виявилися більш реакційноздатними, ніж їхні хлорні аналоги. За ідентичних умов (рН 7, 0,005 моль/л активного галогену в присутності 0,05% пептону), HOBr і N-бромні похідні ізоціанурової кислоти та диметилгідантоїн втрачали 78-80% початкової окиснювальної здатності протягом 1 год, тоді як з аналогом N-бромпохідними ізоціанурової кислоти вона становила лише 54-67% у порівнянні з аналогічними N-хлорпохідними [108].

Подальше дослідження з використанням пептону та ембріональної телячої сироватки виявило більш високу, але дуже схожу споживання активних сполук бромиду порівняно з їхніми хлорними аналогами. Досліджені сполуки N-хлору вирізняються яскраво вираженою різницею в реакційній здатності, яку можна охарактеризувати як $\text{HOCl} > \text{хлоризоціанурова кислота} > \text{хлорамін Т} > \text{N-хлоротаурин}$, причому HOCl демонструє в 3-4 рази більшу витрату, ніж N-хлоротаурин. З іншого боку, сполуки N-бромиду виявили досить рівномірну реакційну здатність [109, 110].

Стабілізований гіпохлорит наразі розглядається як альтернативний

дезінфектант для очищення води для повторного використання [111]. Наразі досліджуються властивості бромтауринатів як новітніх безпечних протизапальних засобів [112].

1.4.4. Перекисні сполуки.

Перекис водню (H_2O_2) і його похідні є найефективнішими і найпоширенішими окиснювачами при хімічному окисленні органічних забруднень. Перекис водню проявляє властивості як окиснювача, так і відновника. Окислювальний потенціал H_2O_2 вищий, ніж у молекулярного кисню, і H_2O_2 зарекомендував себе як ефективний окиснювач у широкому діапазоні реакційних умов (від кислих до лужних) [113]. Перетворення H_2O_2 у вільні радикали $\text{HO}^\cdot$ у воді та у системах очищення води та стічних вод можна досягти за допомогою різних методів активації. Є дослідження про роль H_2O_2 і радикалів $\text{HO}^\cdot$ у знебарвленні барвників, розщепленні нафталіну, нафталінових і бензольних кілець, окисненні органічних сполук та ремедіації забрудненої As (III) води [114, 115]. Сам по собі пероксид водню є стабільним і відносно м'яким окиснювачем, і його можна вважати абсолютно екологічним реагентом, оскільки вода і кисень є єдиними побічними продуктами його розкладу.

Не лише перекис водню є корисною сполукою, що застосовується у широкому спектрі галузей, як важливий компонент фармацевтичних, косметичних, дезінфекційних засобів. Органічні і неорганічні похідні, тобто речовини, що мають у своїй структурі перекисний зв'язок $-\text{O}-\text{O}-$, також характеризуються рядом корисних властивостей. Неорганічні та органічні пероксиди, завдяки своїй винятковій реакційній здатності та окислювальному потенціалу, широко використовуються в дослідницьких лабораторіях.

Відносно слабкий зв'язок кисень-кисень (енергія дисоціації зв'язку 20 до 50

ккал-моль⁻¹) є характерною структурою молекул органічних і неорганічних пероксидів і лежить в основі їхньої реакційної здатності та схильності до спонтанного розкладу. Незвичайна слабкість зв'язку –O–O–, є наслідком молекулярної та електронної структури молекул пероксидів і відносно високого електронегативного характеру атомів кисню. Як клас, пероксиди надзвичайно схильні до бурхливого розкладання, яке може бути ініційоване теплом, механічним ударом або тертям, особливо в присутності певних каталізаторів та промоторів [114].

Перекисний зв'язок у пероксиду водню є ковалентним. У розчині персолей лужних металів (M_2O_2) іонізуються до монопозитивного іона лужного металу (M) і негативного пероксид-іона (O_2^{2-}). Пероксиди металів вважаються солями гідроген пероксиду і реагують з водою, утворюючи H_2O_2 . Органічні пероксиди характеризуються бівалентною структурою –O–O– і вважаються структурними похідними перекису водню з одним або обома атомами водню, заміщеними органічним функціональними групами. Через слабкість пероксидного зв'язку, органічні пероксиди нестабільні і схильні до спонтанного розкладання. Вони надзвичайно чутливі до каталізаторів і промоторів, які прискорюють розкладання.

Як клас, органічні пероксиди є доволі небезпечними матеріалами. Більшість з них легкозаймисті і надзвичайно чутливі до механічного впливу, тепла, тертя і ультрафіолету. Вони легко вступають в реакцію з сильними окиснювачами і відновниками. Кожна пероксидна сполука характеризується певною, залежною від умов, швидкістю розкладання. А зміна критичних параметрів (наприклад, підвищення температури) може сприяти стрімкому підвищенню швидкості розкладання, що може в певних випадках призвести до вибуху.

Через свої властивості, використання перекису водню і його органічних і

неорганічних похідних є чітко регламентованим і має ряд обмежень через проблеми, пов'язані із синтезом, зберіганням, обережним введенням їх у рецептури різноманітних складів.

Пероксидні групи можуть бути введені в сприйнятливі органічні молекули шляхом обробки гідропероксидом у присутності каталізатора наприклад, хлориду купруму. Гідропероксида та ацилпероксида отримують з амідгалогенідів або ангідридів та з амідів типу імідазолідів. Діацилпероксида синтезують шляхом обробкою карбонових кислот пероксидом водню в присутності дициклогексилкарбоїміду, та ін. [115].

Сам перекис водню, а також його різноманітні неорганічні і органічні похідні перекису водню знайшли своє застосування у найрізноманітніших галузях. Пероксид кальцію (CaO_2) розглядається як важливий компонент для переробки відпрацьованого активного мулу водоочисних споруд [116]. Існують сучасні дослідження що вивчають властивості плівок на основі целюлози/пероксиду кальцію для потенційного застосування в якості перев'язувального матеріалу для ран [117].

Окрім прямого застосування H_2O_2 в хімічних процесах, розробляється все більше ферментативних синтезів на основі пероксиду водню. За допомогою біокаталізу, керованого пероксидом водню, можна проводити різні типи реакцій (наприклад, гідроксилювання, епоксидування, сульфоксилювання, галогенування, окислення Байєра-Віллігера, декарбоксилювання) [118]. Перекиси також є популярними дезінфектантами для обробки медичного обладнання та стерилізації поверхонь і приміщень [119]. Окрім застосування у якості дезінфектантів похідні перекису водню застосовуються як різноманітні відбілюючі засоби: для відбілювання зубів [120], як компоненти засобів для хімічного пілінгу, відбілювання шкіри та поліпшення загального вигляду пігментованої шкіри у поєднанні із органічними кислотами [121]. Доведено, що

H_2O_2 також сприяє загоєнню виразок при венозній недостатності а також у низьких концентраціях застосовується у лікуванні кератозу [122].

1.5. Постановка мети і завдань дослідження.

Проведений пошук літературних даних показав, що у сучасній науці активно обговорюються перспективи використання матеріалів на основі подвійно-шаруватих гідроксидів, інтеркальованих різноманітними аніонами, що надають речовині особливі корисні якості, що можуть бути активно минетизовані для розвитку та поліпшення виробничих процесів і отримання новітніх продуктів. Вже зараз ПШГ використовуються для очищення стічних вод [123, 124]; у будівництві та промисловості як компонент, що додається до бетону для поліпшення його якості і запобігання корозії [125]; в якості каталізаторів в електрохімічних процесах та ін. [126].

Озираючись на кількості досліджень і жвавий інтерес до цього роду компонентів, очікувано, що у майбутньому вони відіграватимуть важливу роль і у інших галузях, таких як біологічна, медична, харчова, фармацевтична та косметична.

Такі матеріали можуть бути синтезовані швидко і з високою ефективністю, із можливістю використання різноманітних методів синтезу, для досягнення різноманітних цілей. Окрім того, можливість обирати бажані властивості та склад готового продукту синтезу є дуже цінною опцією у різноманітних галузях застосування, що і обумовлює широкий спектр затребуваності.

Відносно фізичних та структурних властивостей матеріалів на основі ПШГ, вони можуть знайти своє застосування і для екологічних потреб, для адсорбції атмосферних та водних забруднень, виробництва водню чи синтезу 5-гідроксиметилфурфуролу [127].

Дане дослідження зосереджене на розгляданні Zn-Al ПШГ як матриць для

новітніх біологічно-активних матеріалів, що зможуть виконувати ряд корисних функцій, головним чином проявляти негативну або позитивну біологічну активність.

На ринку косметичних, медичних та зоологічних засобів існує постійна потреба розширення асортименту, виробництва нових засобів та компонентів, що матимуть значну біологічну-активність, для використання їх у якості дезінфіктантів, пілінгів, пігментів із позитивним впливом на шкіру та ін.

Метою дисертаційної роботи є конструювання формул та синтез відповідних Zn-Al подвійно-шаруватих гідроксидів, інтеркальованих різноманітними біологічно-активними аніонами, як новітніх матеріалів пролонгованої дії та визначення механізму їх формування, вплив умов одержання (температури, рН, швидкості подачі реагентів, концентрації активної речовини у реакційному середовищі) на процес синтезу та властивості одержаних речовин.

Таким чином, для досягнення поставлених цілей необхідно виконати наступні задачі:

1. Провести ряд експериментів із отриманням нітрат-інтеркальованих ПШГ, аби визначити оптимальні умови, метод синтезу, та склад для основи функціонального матеріалу, що матиме певні контрольовані технологічні якості.
2. Синтезувати ПШГ інтеркальовані хлорвмісними агентами (гіпохлорид, хлор-таурин, дихлоізоціанурат), обробити їх та отримати зразки ПШГ.
3. Синтезувати ПШГ інтеркальовані бромвмісними агентами (гіпобромід, бром-таурин) обробити їх та отримати зразки ПШГ.
4. Синтезувати ПШГ інтеркальовані агентами похідними перекису водню (власне перекис водню, пероксимолочна кислота) обробити їх та отримати зразки ПШГ.

5. Вивчити характеристики отриманих матеріалів та властивості процесу їх синтезу.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТІВ

2.1. Вихідні речовини.

Для проведення синтезів ПШГ було використано наступні реагенти, що відповідають кваліфікації хч (хімічно чистий):

1. Солі металів «хазяїна» та «гостя». Базово застосовувалися кристалогідрати солей-нітратів – $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Для окремих експериментів використовувалися у якості солей металів-«хазяїна» солі Mg – $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, у якості солей металу-«гостя» брався додатково хлорид Титану – TiCl_4 .

2. Натрію гідроксид, NaOH.

3. Для регулювання pH реакційного розчинцу при синтезах використовувалися 0,1 Н розчини NaOH та HCl.

4. Для інтеркаляції сполук активного хлору були використані: гіпохлорит натрію NaOCl, дихлорізоціанурат натрію $\text{C}_3\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_3\text{Na}$.

5. Для інтеркаляції сполук активного бромбу був використаний: гіпоброміт натрію NaOBr.

6. Для інтеркаляції перекисних сполук були використані: перекис водню H_2O_2 , пероксимолочна кислота (як суміш молочної кислоти $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ та перекису водню) та персульфат натрію $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

7. Для інтеркаляції органічними біологічно-активними компонентами було використано настій сафлору красильного, як джерело картаміну та його похідних.

2.2. Загальна схема проведення дослідження.

2.2.1. Методика вибору складових ПШГ.

В якості головуючих катіонів (катіонів металу-«хазяїна») традиційно виступають двовалентні метали (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} та ін.).

Обираючи катіони, які можуть виступати у якості «гостей» для синтезу подвійно-шаруватих гідроксидів, особливу увагу необхідно звернути на заряд цих катіонів та на рН осадження гідроксидів відповідних металів. Згідно з механізмом утворення ПШГ, гідроксиди катіонів «гостей» повинні утворюватись і випадати в осад раніше, ніж гідроксид-«хазяїна», тобто значення рН для осадження їх гідроксидів повинно бути нижчим. Також необхідно обирати в якості «гостей» метали ступінь окиснення катіонів яких повинен складати +3 або +4, для врівноваження сумарного заряду ПШГ.

Принцип вибору активних речовин для інтеркаляції базувався на відповідності їх до наступних вимог:

- 1) Розчинність у воді.
- 2) Наявність корисних властивостей у аніонів інтеркальовані речовини (біологічна активність позитивна або негативна).
- 3) Наявність у складі активної групи, що може бути ідентифікована доступними кількісними і якісними методами аналізу (йодометричне титрування, ІЧ-спектроскопія та ін.).

2.2.2. Загальна структура дослідження.

Данна дослідницька робота включала у себе велику кількість етапів при розробці обраної теми. Загальна схема проведення дослідження складалася з наступних складових:

- 1) Таргетований вибір складових ПШГ: катіону металу-«господаря», катіону металу-«гостя» та інтеркальованих біологічно активних аніонів.
- 2) Вивчення механізму формування сконструйованого ПШГ.
- 3) Отримання зразків та вивчення процесу синтезу та характеристик синтезованих нітрат-інтеркальованих ПШГ (з обраних катіонів металів «господаря» та «гостя») як матриці для інтеркалювання біологічно активними аніонами.
- 4) Отримання зразків ПШГ, інтеркальованих обраними біологічно активними аніонами. Вивчення характеристик синтезу та характеристик отриманих зразків ПШГ, інтеркальованих обраними біологічно-активними аніонами.
- 5) Вибір оптимальних умов одержання продуктів для складання відповідних технологічних схем.

2.3. Експериментальні установки і методики одержання зразків ПШГ.

Для одержання зразків цинк-алюмінієвих ПШГ нітратного та інтеркальованого різноманітними біологічно-активними аніонами, використовувався метод синтезу із контрольованим рН. Метод реалізується за рахунок одночасної подачі у стартовий розчин реагентів: розчинів солей цинку та алюмінію (солей металу-«хазяїна» та металу-«гостя»), розчину лугу (та розчину із біологічно-активною інтеркальованою речовиною для відповідного ряду синтезів).

На рисунку 2.1 наведена схема із одночасною подачею реагентів для синтезу Zn-Al-нітрат ПШГ.

Проведення синтезу за першою схемою відбувалося наступним чином. У реакційний стакан додають стартовий розчин, що являє собою 150 мл дистильованої води (розчин 1).

Стартовий розчин безпосередньо перед початком синтезу доводять до необхідного рівня рН за допомогою 0,1 Н розчинів NaOH або HCl. Рівень рН визначається за допомогою рН-150МА із скляним універсальним електродом ЕСК-10601/4.

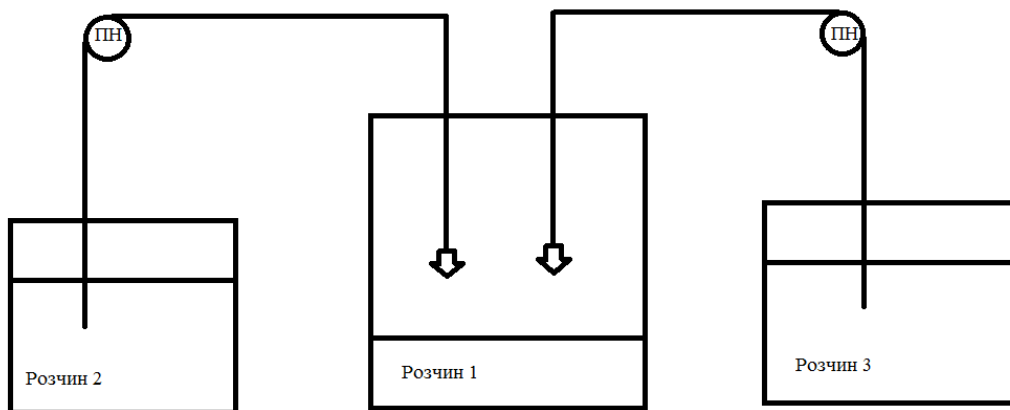


Рисунок 2.1 – Схема проведення синтезу із одночасною подачею для чистого Zn-Al ПШГ: Розчин 1 – 150 мл дистильованої води; Розчин 2 – розчин $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; Розчин 3 – розчин NaOH; ПН – градуйовані перистальтичні насоси Камоер НКСП4.

До стартового розчину повільно, по краплям, зі швидкістю 0,8 л/год (або 1,6 л/год для відповідного ряду дослідів) подаються градуйованими насосами марки Камоер НКСП4 розчини, із заздалегідь розрахованою кількістю $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (розчин 2), у мольному відношенні 4:1; розчин із наважкою NaOH (розчин 3). У склад розчину 3 може також вводиться розчин інтеркаляту, якщо дозволяють умови середовища.

На рисунку 2.2 наведена схема проведення синтезу із одночасною подачею реагентів для Zn-Al ПШГ, інтеркальованих функціональними аніонами.

Проведення синтезу за другою схемою проходить так само як і за першою, лише із додаванням до реакційної суміші третього потоку, яким подається інтеркальована речовина (розчин 4), також по краплям зі швидкістю 0,8 л/год (або 1,6 л/год для відповідного ряду дослідів) градуйованими насосами марки Kamor NKCP4.

Синтези проводяться при різних температурах та рН з метою отримання вичерпної інформації про вплив умов синтезу на продукт. Увесь процес контролюється за допомогою рН-метра, для регулювання середовища у реакційній суміші вручну піпеткою по краплям додаються 0,1 Н розчини NaOH або HCl.

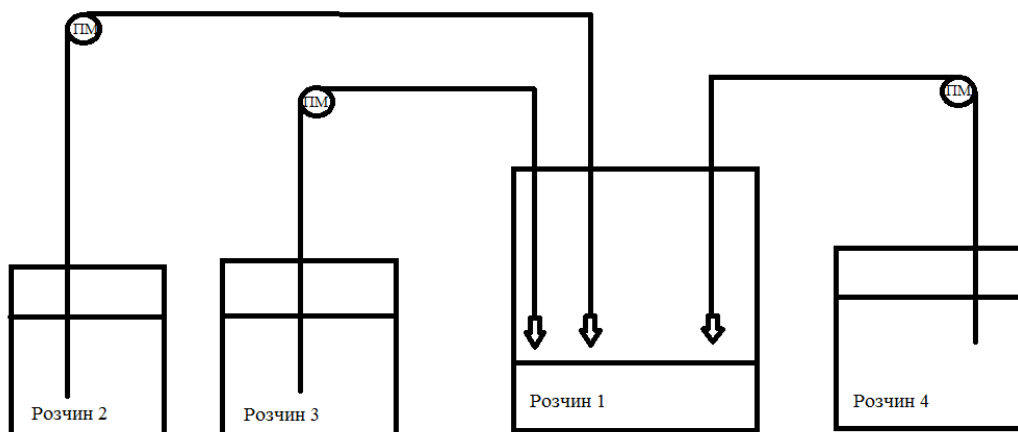


Рисунок 2.2 – Схема проведення синтезу із одночасною подачею для Al-Zn ПШГ, інтеркальованого біологічно-активними аніонами: Розчин 1 – 100 мл дистильованої води; Розчин 2 – розчин $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; Розчин 3 – розчин NaOH; Розчин 4 – розчин інтеркальованої речовини; ПН – градуйовані перистальтичні насоси Kamor NKCP4.

Після додавання усього об'єму розчину солей, лугу (та розчину інтеркаляту) у стартовий розчин, вміст реакційного стакану залишають при температурі синтезу перемішуватися протягом 30 хвилин.

Надалі осад залишають без перемішування і підігріву відстоюватися, тобто седиментувати на дно стакану. У процесі відстоювання замірюється висота шару осаду через певні проміжки часу.

Після 30 хвилин відстоювання седиментований осад відфільтровують. Фільтраційна установка складається з: електричного вакуумного насосу марки VALUE Creates Value модель VE115N, проміжної ємності, колби Бунзена та воронки Бюхнера. Для фільтрування осадів такого типу на дно воронки Бюхнера укладаються два фільтри із фільтрувального паперу «Синя стрічка».

Відокремлений осад переносять у промарковану чашку Петрі. Висушування здійснюється у електричній сушильній шафі 2В-151 протягом доби при температурі 50 °C

Просушений ПШГ подрібнюють вручну за допомогою агатової ступки з товкачем до порошкоподібного стану. Отриманий порошок переносять у лабораторний стакан, заливають приблизно 0,8 л дистильованої води та накривають. Замочують на добу, для відокремлення водорозчинних домішок (залишків непрореагованих вхідних речовин та водорозчинних продуктів реакції).

Використовуючи фільтраційну установку промитий ПШГ відокремлюють від розчинених домішок, після чого переносять у промарковану чашку Петрі, просушують у сушильній шафі протягом однієї доби.

Сухий чистий зразок наново перетирають і просіюють за допомогою сита на 10 мк.

2.4. Методи вивчення процесу отримання ПШГ.

2.4.1. Вивчення седиментації.

Швидкість седиментації визначається для оцінки параметру швидкості фільтрування осаду, як технологічного параметру процесу отримання продукту. Швидкість седиментації, як і товщина осаду, залежать від розміру частинок та схильності до агрегування, останнє може визначатись зарядом часток осаду за рахунок адсорбції іонів. Швидкість седиментації досліджувалася, як процес ущільнення осаду, тобто зменшення видимої товщини шару осаду.

Усі синтези проводилися у лабораторному термостійкому стакані із діаметром 15 см. Після внесення у реакційний простір усього об'єму реагентів, та 30 хв перемішування при нагріванні, отриману суміш залишають на відстоювання (без підтримки температури та перемішування).

У цей час осад, що був рівномірно розподілений у маточному розчині починає осідати на дно реакційного посуду. Для визначення швидкості седиментації висоту шару осаду заміряють через певні проміжки часу (із самого початку відстоювання – 0 хв, потім через 5, 15, 25 і 30 хв, в окремих випадках – кожну хвилину).

Висота шару осаду на кожному проміжку часу вимірюється у трьох точках, записується і вноситься до таблиці Excel. Таким чином визначається залежність висоти шару осаду від часу відстоювання. Для обробки отриманих значень, вони вносяться у таблиці MS Excel. Таким чином можна побудувати криві залежності висоти (см) від часу (хв).

Однак, ці криві не завжди є достатньо репрезентабельними для коректного порівняння різних експериментів, тому проводилася нормалізація результатів, тобто визначалася відносна висота шару осаду. Отримані данні перетворюються за наступною формулою (2.1):

$$L_{\text{абс}(x)} = \frac{L_x * 100\%}{L_0} \quad (2.1)$$

де, $L_{\text{абс}(x)}$ – абсолютна висота шару осаду у момент часу «х», %;

L_x – відносна висота осаду в момент часу «х», см;

L_0 – відносна висота осаду в момент вимкнення перемішування, см.

Отримані значення вносяться у таблицю і з них будуються криві залежності відносної висоти шару осаду (%) від часу осідання (хв).

2.4.2. Визначення виходу продукту.

Вихід продукту, як один із основних технологічних параметрів, є дуже важливою характеристикою процесу синтезу. Вихід характеризує наскільки повно пройшла реакція та вміст водорозчинних домішок у готовому продукті.

Щоб вивчити вихід продукту виконували наступні дії:

1) Після першого просушування у сушильній шафі зразок (до розтирання і перемелювання) зважували на електронних лабораторних вагах NingboDeveloDJ.

2) Після першого зважування зразок перетирався у агатовій ступці та замочувався приблизно у 800 мл дистильованої води на 24 години. За цей час більша частина водорозчинних солей, що знаходилась у складі осаду, розчиняється.

3) Для видалення розчинених домішок, замочений осад фільтрують через описану вище фільтраційну установку, з використанням фільтрів «синя стрічка». У процесі промивають додатково дистильованою водою (близько 800 мл).

4) Відфільтрований і промитий зразок знову вносять до сушильної шафи та просушують протягом доби.

5) Сухий очищений зразок знову зважують на лабораторних терезах.

6) Результати обох зважувань вносяться до таблиці Excel. Так як вихід 100 % приймався у розрахунках як 10 г, то переводимо отримані результати зважування у відсотки. Через різницю першого і другого зважування визначаємо вміст водорозчинних солей, що були видалені промиванням.

7) За отриманими числовими значеннями будуються гістограми, що наочно демонструють результати досліджень.

2.4.3. Йодометричне титрування та складання матеріального балансу.

Визначення вмісту активного компоненту в усіх складових реакційної суміші, проводилося методом йодометричного титрування. Для складання парціального матеріального балансу хімічного процесу, вміст активної речовини було визначено для:

- 1) Стартового розчину перед початком синтезу – вхідна кількість.
- 2) Маткового розчину, після фільтрування (і за необхідності промивочного) – витратна кількість.
- 3) Сухого зразку – витратна кількість.
- 4) Кільсть втраченої активної речовини (витратна кількість), яку було розраховано як різниця вхідної та витратних кількостей, що були визначені шляхом титрування.

Загальна методика включає наступні етапи:

- 1) Відбір проби титрованої речовини. Для розчинів за допомогою скляної піпетки відбирають пробу (1 мл) яку поміщають у конічну колбу на 250 мл. Для сухих речовин: на аналітичних терезах відбирають точну наважку (приблизно 0,05 г), масу записують. Наважку переносять у конічну колбу на

250 мл, для повноти внесення наважки, човник триразово промивають дистильованою водою.

2) До відібраної проби приливають дистильованої води приблизно «на палець».

3) Попередньо зважений (приблизно 1 г) сухий КІ додають у колбу з аналітом і приливають 10 мл H_2SO_4 (10 %). Перемішують до повного розчинення сухих складових, закривають пробкою та залишають на 5 хв у темному місці.

4) Після очікування повинно з'явитися жовто-коричнєве забарвлення. Суміш титрують 0,005 Н розчином тіосульфату натрію. Титрант додають повільно по краплям при постійному перемішуванні суміші до появи слабо-жовтого забарвлення.

5) До слабо-жовтого розчину додають 2-6 крапель 1 % розчину крохмалю до появи темного синього забарвлення.

6) Наступні краплі титранту додають дуже повільно по одній до повного знебарвлення розчину.

7) Витрачений об'єм тіосульфату натрію записують.

8) Титрування проводять кілька разів для кожного зразку для якнайбільш точного результату.

Також перед титруванням зразків, згідно з описаною вище методикою, проводять титрування нульової проби. Воно включає усі описані етапи, але без додавання речовини, що аналізується. Нульова проба необхідна для визначення похибки за рахунок домішок у дистильованій воді.

2.4.4. рН-метричне вивчення механізму утворення ПШГ.

Для вивчення механізму утворення ПШГ було проведено ряд рН-метричних титрувань за наступною методикою.

Перед кожним титруванням було приготовано розчин солей-нітратів металів «гостя» та «хазяїна» із розрахунку на реакцію з 30 мл 0,1 Н гідроксиду натрію, і власне свіжий розчин 0,1 Н гідроксиду натрію. Зібрано установку для проведення дослідження.

На рисунку 2.3 наведену схематичне зображення установки для рН-метричного титрування. На магнітну мішалку з підігрівом (1) встановлюється термостійкий стакан на 800 мл (3) із стартовим розчином солей металів «гостя» та «хазяїна» (2).

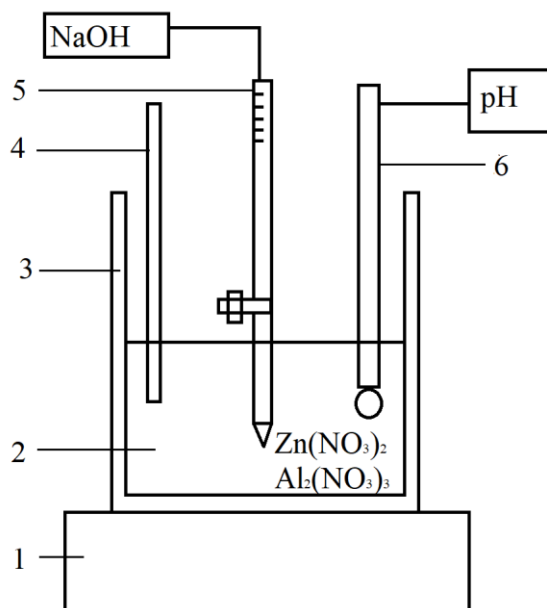


Рисунок 2.3 – Схема установки для потенціометричного титрування (де 1 – електрична магнітна мішалка з підігрівом, 2 – стартовий розчин солей металів, 3 – термостійкий стакан, 4 – термометр, 5 – піпетка з краном, наповнена гідроксидом натрію, 6 – рН-метр з універсальним скляним електродом типу AD 1131).

Для відслідковування температури в розчин вводиться термометр (4). Кожна дві хвилини (або після стабілізації рН, що не змінюється протягом як мінімум однієї хвилини для стаціонарного режиму) у стартовий розчин (2) із

піпетки з краном (5) подається 1 мл 0,1 Н розчин гідроксиду натрію. Показники рН-метру (6) записуються після додавання кожної порції гідроксиду натрію. Після виливання 50 мл гідроксиду експеримент вважається завершеним.

Отримані значення рН в залежності від доданого об'єму заносяться у таблицю і оброблюються за допомогою Excel. По триманим значенням будуються криві залежностей: власне рН від $U(\text{NaOH})/U(\text{Me})$ та швидкості зміни рН від $U(\text{NaOH})/U(\text{Me})$. Швидкість зміни рН визначається як відношення різниці рН до різниці між співвідношеннями $U(\text{NaOH})/U(\text{Me})$ і зображається формулою 2.2:

$$S = \frac{pH_{x+1} - pH_x}{\frac{U(\text{NaOH})}{U(\text{Me})}_{x+1} - \frac{U(\text{NaOH})}{U(\text{Me})}_x} \quad (2.2)$$

2.5. Методи вивчення зразків ПШГ.

2.5.1. Рентгенофазовий аналіз.

Дослідження проводили на рентгеновському дифрактометрі ДРОН-2, приєднаному до компютера через аналогово-цифровий перетворювач з використанням Со-К α випромінюванням. За допомогою спеціалізованого програмного забезпечення було визначено кути та відносні інтенсивності усіх піків на дифрактограмі та проведено, за можливістю, ідентифікацію фаз за цими даними.

2.5.2. Оптична мікроскопія.

Усі отримані зразки досліджено під лабораторним мікроскопом марки Belona 5 M, зі збільшеною здатністю x200, що дозволяє детальніше розглянути їх структурні особливості, та визначити розміри найбільших і найменших часток.

На очищене спиртом і протерте сухою серветкою предметне скло наноситься невелика кількість сухого зразку. Легенькими постукуваннями по ребру предметного скла, зразок розподіляється по поверхні. Далі предметне скло вносять під об'єктив мікроскопу.

Освітлювальна система мікроскопа регулюється, щоб щоб виконати дві основні функції: перше – освітлювальна система повинна забезпечити повне і рівномірне освітлення всіх частин досліджуваного поля і об'єкта, а друге – світловий потік повинен бути сфокусований на певній точці досліджуваного об'єкта, щоб забезпечити умови не тільки для розгляду і візуалізації об'єкта і але і для створення фотознімків.

Окуляр регулюється вручну за допомогою контроллерів, щоб досягти оптимального збільшення і чіткості транльованого зображення. Для особливо дріних зразків має місце використання додаткових окулярів зі збільшенням, а також розміщення спеціальних додаткових лінз, поміщених між об'єктивом і окуляром.

2.5.3. Інфрачервона спектроскопія.

Усі спектри записували за допомогою спектрометра Nicolet Nexus 470. Параметри приладу: робочий діапазон $8000\text{--}400\text{ см}^{-1}$, роздільна здатність – $0,5\text{ см}^{-1}$.

При записі спектрів у режимі пропускання, якщо не вказано інше, використовують діапазон $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$, кількість сканів – 32, роздільна здатність – 4 см^{-1} . Для того, щоб мати можливість порівнювати інтенсивності смуг поглинання у спектрах, дотримуються умов: розмір отвору, для якого записують фоновий спектр, відповідає розміру зразку, зразок повністю перекриває отвір, діапазон чутливості приладу для запису фону та зразку однаковий.

Для підготовки проб зразки твердих неорганічних та органічних сполук пресують у таблетки з KBr (1-2 % зразку за масою).

Зразки інтеркальованих ПШГ перетирають в агатовій ступці та пресують у таблетки без KBr (self-supported pellets).

ІЧ-спектри дифузійного відбиття (diffuse reflectance Fourier transform IR (DRIFT), ІЧ-СДВ) зазвичай записують для зразків, що сильно поглинають або розсіюють світло (активоване вугілля, порошок кремнію, модифіковані кремнеземи). Спектри записують у комірках з інтегруючою сферою (Diffuse Reflectance Collector, model 0001-397 та 0030-091, виробництва Spectra-Tech Inc). Кількість сканів – 128, діапазон $4000-400\text{ см}^{-1}$, роздільна здатність – 4 см^{-1} . Зразки перед записом спектру ретельно перетирають в агатовій ступці і записують без розведення (фон записують відносно алюмінієвого дзеркала), або змішують з KBr (1:10), фон - KBr. Розведення KBr застосовують, щоб зменшити інтенсивність поглинання світла та позбутися «ефекту Христіансена».

Для зразків з високим показником заломлення світла використовують ту ж приставку з германієвим оптичним елементом та діапазон $4000-650\text{ см}^{-1}$. Глибину проникнення ІЧ-випромінювання у зразок (d_e) у залежності від довжини хвилі випромінювання (λ) можна розрахувати за формулою 2.3, де n_s – показник заломлення світла зразком, n_o – оптичним елементом.

$$d_e = \frac{\lambda}{2\pi n_o \sqrt{\sin^2 \theta - \left(\frac{n_s}{n_o}\right)^2}} \quad (2.3)$$

2.5.4. Вивчення кольорових характеристик.

Для дослідження синтезованих зразків Zn-AL ПШГ, як пігментів, зразки були розфасовані у нові чисті пакети із ZIP-замками. Розфасовані пігменти

рівномірно розподілені тонким шаром по усій площині пакету сканували за допомогою спектрофотометра EFI ES-2000 (США).

Спектрофотометр EFI ES-2000 працює з комп'ютером з ОС Microsoft Windows або AppleMac OS через USB-порт, який водночас слугує джерелом живлення для EFI ES-2000. Вимірювання кольорових характеристик відбувалося у режимі вимірювання окремих ділянок.

Перед початком вимірювання спектрофотометр EFI ES-2000 розміщується на калібрувальній підставці. Калібрування точки білого використовується для калібрування спектрофотометра і забезпечення стабільності вимірювань.

Спектрофотометр EFI ES-2000 приєднується до патч-провідника, вставивши роз'єм на патч-провіднику в задній проріз EFI ES-2000. Діафрагма EFI ES-2000 вставляється в круглий отвір патч-провідника. Діафрагму EFI ES-2000 розміщують посередині патча (зразка), який необхідно виміряти. Для початку роботи затискають кнопку на боковій панелі EFI ES-2000 до моменту коли індикатори стану на EFI ES-2000 вимкнуть, коли вимірювання записано.

Спектрофотометр надає результати вимірювання у колірних характеристиках в координатах міжнародної колірної моделі CIE 1976 L^*a^*b : a , b , L (Lightness - світлота) і S (Saturation - насиченість кольору) у стандартній програмі, яку постачає виробник спектрофотометра.

2.5.5. Мікробіологічний аналіз.

З метою дослідження і оцінки біологічної активності отриманих сполук, та їх впливу на патогенні мікроорганізми існує необхідність проведення мікробіологічного аналізу. Мікробіологічний аналіз отриманих зразків було проведено за наступною методикою:

Першим етапом є підготовка патогенних бактерій. Для вивчення властивостей одержаних Zn-Al ПШГ було обрано наступні бактерії: *Salmonella Agona*, *Salmonella Bredeney*, *Salmonella GIVE*, *Salmonella Enteritidis*, *Salmonella Typhimurium*, *Salmonella Montevideo*, *Escherichia coli* O 157:H7, *Staphylococcus aureus*, *Listeria monocytogenes*, *Vibrio parahaemolyticus*.

Досліджувані бактерії, взяті з банку клітин, розмножують шляхом висіювання по одній колонії у конічні пробірки об'ємом 15 мл з 2-5 мл культурального бульйону Мюллера-Хінтона та доводять температуру до 35°C. Інкубування у селективному середовищі проходить протягом 24 годин.

У підготовлену стерилізовану інкубаційну комірку (рис.2.4) вводиться розрахована кількість активної речовини (у концентрації 1 мг/мл та 10 мг/мл), поживне середовище Мюллера-Хінтона та резозурин у кожну з відповідних лунок.

У контрольні лунки вводиться 50 мл середовища Мюллера-Хінтона в колонку 11 як контроль середовища і 45 мл в рядки E і F як контроль стерильності сполуки.



Рисунок 2.4 – Інкубаційна комірка.

Інкубовані бактерії, розводять або дають їм розмножитись до концентрації приблизно 3-6 на 10 при 8 КУО (колоніє утворююча одиниця), що відповідає оптичній щільності від 0,2 до 0,4 при довжині хвилі 600 нм в комірці розміром 1

см. 45 мл робочого розчину бактерій у поживному середовищі додаються в усі лунки, крім контрольних рядків та колонок.

Після двох годин інкубування при 35°C забарвлення комірок (рис. 2.5) зчитується на спектрофотометрі HACH-LANGE DR 2800 при 570 і 603 нм.

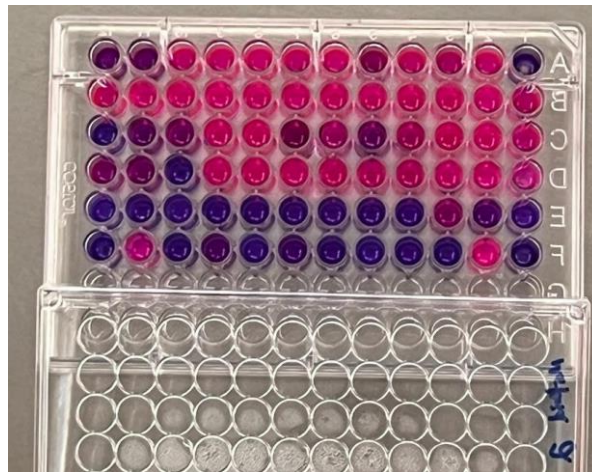


Рисунок 2.5 – Інкубаційна комірка з бактеріями (рожевий колір – ознака метаболічної активності мікроорганізмів, блакитний – відсутність метаболічної активності).

2.5.6. Вивчення ефективності Zn-Al ПШГ для місцевого лікування модельної опікової рани у щурів.

Дослідження ефективності Zn-Al ПШГ для місцевого лікування модельної опікової рани проводилося в навчально-науковій лабораторії кафедри інфекційних хвороб тварин Дніпровського державного аграрно-економічного університету та Науково-дослідному центрі біобезпеки та екологічного контролю ресурсів АПК «Biosafety-Center».

Методологія проведення опікового досліді на тваринах мала наступний вигляд: превентивно тримінговану і знеболену новокаїновою блокадою шкіру

боку тварин піддавали опіковій травмі за допомогою шпателью, який нагрівали над полум'ям спиртового пальника, експозиція складала 5 секунд.

Проведення морфо-біохімічного дослідження для визначення біохімічних показників крові відбувалося за допомогою фотометрів «Microlab-200» та «VitalabEclipse» (Merck, Німеччина) із програмним забезпеченням після постановки реакції відповідними діагностичними тест-наборами фірм «Lachema» (Чехія).

Планіметрія ранової поверхні проводилась з урахуванням загальної площі дефекту в мм². Оцінка швидкості загоєння ранового дефекту проводилась з використанням таких показників, як середня швидкість зменшення ранової поверхні в мм² за добу та зменшення площі рани у відсотках за добу за допомогою теста Попової Л. М., який ґрунтується на вимірюванні площі рани в динаміці. На рану накладався стерильний лист целофану, на який маркером наносився контур рани. Потім целофан з отриманим контуром викладався на міліметровий папір для визначення площі рани, підраховуючи кількість квадратних міліметрів всередині контуру.

Отриманні результати дослідження оброблялися з використанням програмного забезпечення Microsoft Excel, «BioStat LE», Medcalc. Статистична обробка здійснювалася методами варіаційної статистики. При розрахунку середнього значення та похибки середнього значення ($M \pm m$) статистично значущими вважали відмінності при $p < 0,05$.

Для подальших досліджень використовувалися експериментальні дослідні препарати для лікування хворих з опіковими ураженнями.

Дослідження впливу препаратів оригінального складу на загоєння глибокої опікової рани в лабораторних щурів проводилося на 30 щурах – рандомізованих безпородних самців віком 2 місяці, із середньою живою масою тіла 101,6 г.

Було сформовано 6 групи тварин (по 5 в групі):

I група: дослідна (опік, правий бік, лікування препаратом Zn-Al-0,8-8-20 0,5 г + пластир Hydrocoll);

II група: дослідна (опік, правий бік, лікування препаратом Zn-Al-0,8-8-20 0,1 г + пластир Hydrocoll);

III група: дослідна (опік, правий бік, лікування препаратом Zn-Al-NaOCl-8-20 0,5 г + пластир Hydrocoll);

IV група: дослідна (опік, правий бік, лікування препаратом Zn-Al-NaOCl-8-20 0,1 г + пластир Hydrocoll);

V група: контрольна (опік без лікування);

VI група: контрольна (інтактні тварин – клінічно здорові, без опіку та лікування).

Для експериментів була використана модель контактного термічного опіку в модифікації В. В. Мінухіна і співавт.

Контроль за ефективністю лікування проводили шляхом щоденного клінічного огляду; кожні чотири доби – зважування, проміри площі опіку, а також вивчення динаміки змін морфо-біохімічних показників в організмі щурів на 12 добу експерименту.

Також було проведено біохімічний аналіз крові піддослідних щурів, для визначення загального станку організму.

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ Zn-Al ПШГ ЯК МАТРИЦЬ ДЛЯ ІНТЕРКАЛЮВАННЯ БІОЛОГІЧНО-АКТИВНИХ АНІОНІВ

3.1. Експериментальне дослідження механізму утворення Zn-Al ПШГ.

Згідно із теоретичними уявленнями про утворення подвійно-шароватих гідроксидів, цей процес є ступінчастим і має складний характер, де першою стадією є утворення гідроксиду металу-«гостя», другою – сукупність реакцій де утворений гідроксид металу-«гостя» реагує з надлишком іонів OH^- , аніонів-інтеркалятів та аніоном металу-«хазяїна». Більш широке розуміння послідовності протікання цих стадій має велике значення для вивчення процесу отримання ПШГ як перспективних біологічно-активних матеріалів.

Розглядаючи Zn-Al подвійно-шаруваті гідроксиди в якості матриць для найрізноманітніших функціональних груп, таких як аніони біологічно-активних речовин, лікарських засобів та ін., важливим є поглиблене розуміння механізму та стадій формування ПШГ. Дослідити їх можна за зміною рН в наслідок зміни концентрації іонів у реакційному середовищі. Оскільки виключно за кривими зміни рН неможливо чітко визначити точки еквівалентності, було проведено перерахунок і побудовано додаткові продиференційовані криві в координатах залежності $d(U(\text{NaOH})/U(\text{Me}))/d(\text{pH})$ від $U(\text{NaOH})/U(\text{Me})$, на яких чітко помітні піки точок еквівалентності, що відповідають закінченню реакцій.

3.1.1. Таргетований вибір складових подвійно-шаруватого гідроксиду.

Було проведено теоретичне складання формул ПШГ, інтеркальованих біологічно-активними аніонами, використовуючи принцип іонного конструювання із трьох основних складових: катіону металу-«хазяїна», катіону

металу-«гостя» та інтеркальованого аніону. Вибір кожного із компонентів відбувався таргетно для отримання ПШГ із необхідними властивостями.

У якості металу-«хазяїна» обрано цинк, як катіон із зарядом +2. Для гідроксиду цинку є характерною α -модифікація, яка за своєю структурою є дуже близькою до структури ПШГ. Також сполуки на основі цинку є білими, що є важливим для зручності візуальних спостережень за процесом утворення зразків ПШГ і змінами їх вигляду в залежності від складу. Також цинк є важливим мікроелементом, що бере участь у ряді біохімічних процесів у живих організмах, таких як синтез необхідних гормонів. Він позитивно впливає на метаболізм, регулює обмін та активізацію токоферолу, попереджає розвиток запальних процесів, має значну роль у формуванні кісткових структур.

Катіон алюмінію Al^{3+} обрано в якості металу-«гостя», також завдяки його гарній здатності утворювати гідроксид із α -модифікацією кристалічної решітки і білий колір його сполук. Важливим фактором є близькість атомного радіусу Al (1,43 Å) до атомного радіусу Zn (1,38 Å), що є необхідним для утворення стабільної структури ПШГ при заміщенні катіонів алюмінію катіонами цинку у новоутвореній структурі гідроксиду. Алюміній позитивно впливає на травлення, підвищуючи активність шлункового соку та ряду травних ферментів, на обмін вуглецю і фосфору в живих організмах. Оксидні та гідроксидні сполуки алюмінію мають кровоспинну дію та сприяють відновленню сполучної та епітеліальної тканин.

Для ПШГ важливим параметром є молярне співвідношення катіону «хазяїна» до катіону «гостя». З літературних джерел відомо, що стабільні ПШГ утворюються при співвідношенні від 3:1 до 5:1. Збільшення вмісту катіону «гостя» призводить до більшого вмісту інтеркальованого аніону, однак структура ПШГ стає менш стабільною. Для одержання ПШГ, інтеркальованих біологічно-активними аніонами, нами було обрано співвідношення $\text{Zn}^{2+}:\text{Al}^{3+} = 4:1$.

У якості аніонів для інтеркалювання було підібрано ряд речовин аніонної природи, що характеризуються значною біологічною активністю. Було обрано ряд сполук за двома основними напрямками: із негативною біологічною дією (дезінфектанти) та із позитивною біологічною дією, що матимуть позитивний вплив на живі організми.

Агенти, що відносяться до першої групи не мають викликати звикання у патогенних мікроорганізмів з формуванням суперрезистентних штамів, а також мають чинити швидку летальну дію. Таким чином у ролі інтеркальованих біологічно-активних аніонів під висловлені вимоги не можуть підпадати аніонні антибіотики. Таким чином обрано наступні аніони:

- Гіпохлорит (сполука активного хлору);
- Дихлорізоціанурат (сполука активного хлору);
- Гіпоброміт (сполука активного броду);
- Пероксиорганічні аніони (сполуки активного кисню). В якості представника було обрано пероксилактат. При первинній дії пероксикислоти мають негативний біологічний вплив, тобто виступають як дезінфектанти, що руйнують клітинні оболонки патогенних мікроорганізмів, однак при деградації, власне лактат може мати частковий позитивний вплив, як стимулятор відновлення епідермісу;
- Персульфат (сполука активного кисню).

У якості біологічного агенту із позитивною дією на живі організми було обрано вилучений з настою сафлору красильного картамін та його похідні. Екстракт сафлору, насичений картаміном та його сполуками використовується як природній барвник у харчовій та косметичній галузях. Цей компонент відомий своєю пом'якшувальною і живильною дією на шкіру а також здатністю утримувати вологу. Також відомий його позитивний вплив на кровоносну систему та характеристики крові.

Таким чином було сконструйовано наступні ПШГ для подальшого синтезу та вивчення:

1. $\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_{0,2}(\text{OH})_2(\text{OCl})_{0,2} \cdot 0,66\text{H}_2\text{O}$;
2. $\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_{0,2}(\text{OH})_2(\text{OBr})_{0,2} \cdot 0,66\text{H}_2\text{O}$;
3. $\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_{0,2}(\text{OH})_2(\text{C}_3\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_3)_{0,2} \cdot 0,66\text{H}_2\text{O}$;
4. $\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_{0,2}(\text{OH})_2(\text{ПМК})_{0,2} \cdot 0,66\text{H}_2\text{O}$ (ПМК – аніон пероксимолочної кислоти);
5. $\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_{0,2}(\text{OH})_2(\text{S}_2\text{O}_8)_{0,1} \cdot 0,66\text{H}_2\text{O}$;
6. $\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_{0,2}(\text{OH})_2(\text{ST})_n \cdot 0,66\text{H}_2\text{O}$ (ST – картамін та його похідні вилучені з настою сафлору красильного).

3.1.2. Маркування зразків.

За методикою описаною у розділі «рН-метричне вивчення механізму утворення ПШГ» було проведено ряд дослідів, перелік яких наведено у таблиці 3.1. Оскільки важливим є одержання саме α -форми гідроксидів синтез із солей-нітратів відповідних металів є пріоритетним.

Таблиця 3.1 – Маркування експериментів з рН-метричного вивчення процесу утворення гідроксидів та подвійно-шаруватих гідроксидів.

№	Маркування	Використані солі та умови проведення
1	Al-NO3-5	$\text{Al}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $V=0,5$ мл/хв, $T=5$ °C
2	Zn-NO3-20	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $V=0,5$ мл/хв, $T=20$ °C
3	Zn-Al- NO3-20	$\text{Al}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $V=0,5$ мл/хв, $T=20$ °C

4	Zn-Al- NO3-20- стаціонарний	$\text{Al}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; Кожна нова порція луку додавалася після стабілізації рівня рН, $T=20\text{ }^\circ\text{C}$
5	Zn-Al-Cl-20	ZnCl_2 , $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $V=0,5\text{ мл/хв}$, $T=20\text{ }^\circ\text{C}$

3.1.3. Аналіз кривих рН-метричного титрування при процесі утворення гідроксидів металів «гостя» та «хазяїна».

На кривій титрування солі нітрату алюмінію $\text{Al}_2(\text{NO}_3)_3$ спостерігається один інтенсивний і кілька менш явних піків (рис. 3.1). Інтенсивний пік відповідає співвідношенню іонів OH^- до катіонів Al^{3+} $U(\text{NaOH})/U(\text{Me})=3,66$ та і відповідає моменту кінця осадження гідроксиду алюмінію. Невеликий надлишок натрію гідроксиду, витраченого на повне осадження катіоні алюмінію з розчину пов'язаний із адсорбцією на поверхні новоутвореного гідроксиду алюмінію іонів OH^- . рН кінця утворення гідроксиду у заданих умовах складає 8,48.

Слабкий пік при рН 10, що відповідає співвідношенню іонів OH^- до катіонів Al^{3+} $U(\text{NaOH})/U(\text{Me})=4,99$ описує процес часткового розкладення гідроксиду алюмінію при надлишку іонів OH^- .

На кривій рН-метричного титрування нітрату цинку ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) спостерігаються два інтенсивні піки (рис. 3.2). Перший пік, вірогідно, відповідає скачку рН, що відбувається через потрапляння першої краплі гідроксиду натрію у реакційне середовище, що викликає різкий скачок співвідношення іонів OH^- до катіонів металу від нуля до 0,13, далі цей показник зростає значно повільніше до наступного стрибка.

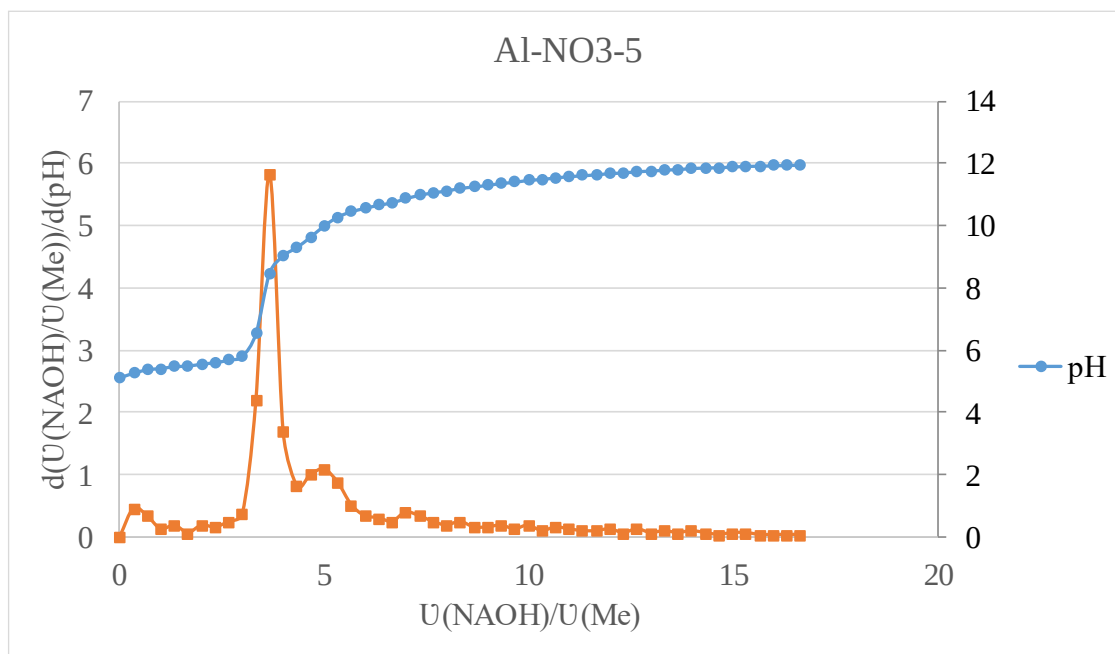


Рисунок 3.1 – Крива рН-метричного титрування солі нітрату металу-«гостя» Al.

Другий пік демонструє момент кінця формування малорозчинної сполуки гідроксиду цинку $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Слід зазначити, що диференційна крива вказує, що процес формування гідроксидної сполуки відбувається при співвідношенні $U(\text{NaOH})/U(\text{Me})=1,73$ та рН 10,77. Таким чином можна стверджувати, що фактично відбувається не формування гідроксиду, а утворення основної солі з формулою $\text{Zn}(\text{OH})_{1,73}(\text{NO}_3)_{0,27}$.

Відомо, що основні солі двовалентних металів мають α -модифікацію кристалічної решітки, яка характерна також для подвійно-шаруватих гідроксидів. При подальшому додаванні гідроксиду натрію відбувається перехід від основної солі до гідроксиду цинку, однак швидкість цієї реакції є невеликою, так як вона є гетерогенною.

Слід зазначити, що при синтезі з нітрату цинку преференційне саме формування α -типу модифікації кристалічної решітки, що є питомим для синтезу подвійно-шаруватих гідроксидів, для яких така конфігурація також є

характерною, на відміну від солей сульфатів, при синтезі з яких характерне формування кристалічної решітки β -модифікації.

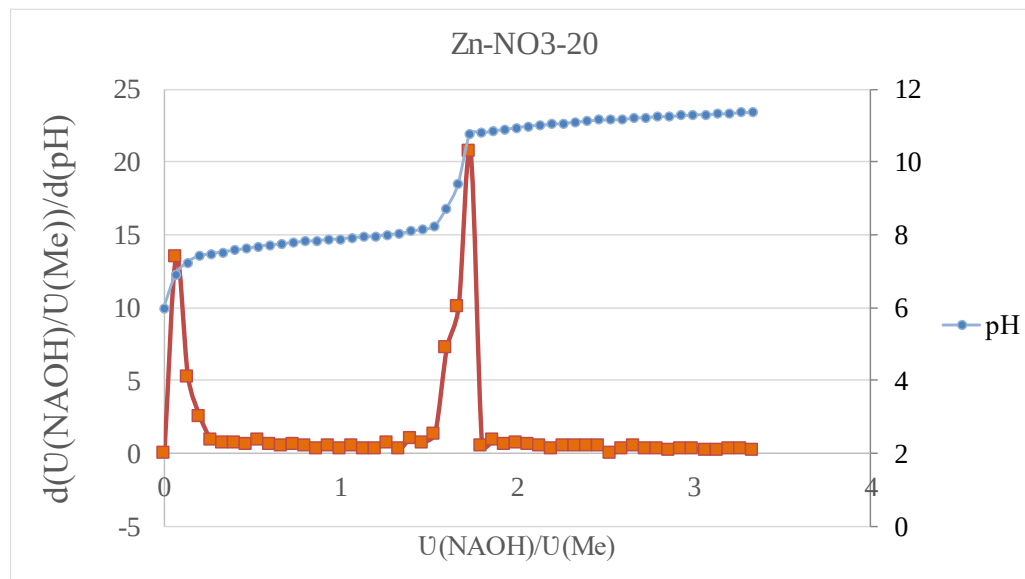


Рисунок 3.2 – Крива рН-метричного титрування солі нітрату металу-«хазяїна» Zn.

рН-метрична крива титрування суміші солей нітратів цинку та алюмінію має складну форму, на диференційованій кривій наявні три чітких піки, що відповідають співвідношенням $U(\text{NaOH})/U(\text{Me})$: 0,13, 0,53 та 1,93, та один розмитий пік, що характеризується співвідношенням $U(\text{NaOH})/U(\text{Me}) \approx 1,20$ (рис. 3.3). Перші два піки, а саме $U(\text{NaOH})/U(\text{Me}) = 0,13$ та 0,53 відповідають формуванню (рН 3,3) $\text{Al}(\text{OH})_3$ як гідроксиду металу-«гостя» та його перебудові (рН 6,9) відповідно.

Фактично, механізм формування Zn-Al ПШГ складається з кількох стадій, де перша стадія це формування гідроксиду металу гостя, а саме $\text{Al}(\text{OH})_3$ та друга стадія – взаємодія свіже утвореного гідроксиду із надлишком лугу, та катіонами металу-«господаря» та аніонами для інтеркаляції.

На кривій має місце розмитий пік при $U(\text{NaOH})/U(\text{Me}) \approx 1,20$ при рН близько 7. Згідно із механізмом, описаним вище, цей пік може відповідати формуванню подвійної основної солі. Розрахунок показує що склад цієї основної солі відповідає формулі: $\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_{0,2}(\text{OH})_{1,20}(\text{NO}_3)_{0,1}$.

Сформований осад подвійної основної солі при подальшому додаванні гідроксиду натрію переходить поступово у форму подвійно-шаруватого гідроксиду, інтеркальованого аніонами нітрату.

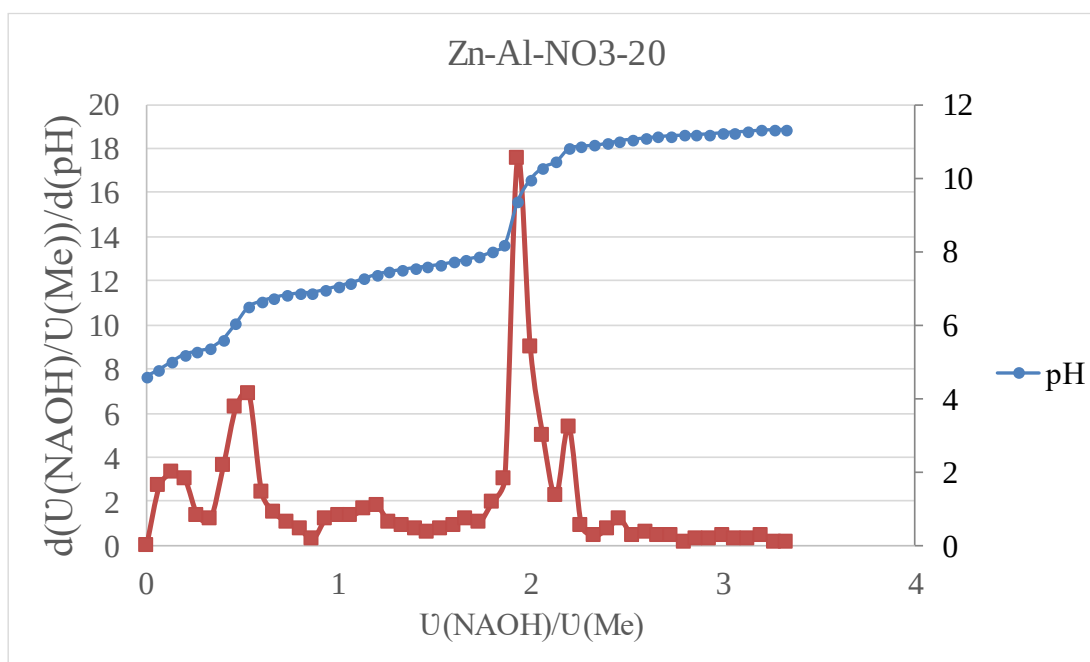


Рисунок 3.3 – Крива рН-метричного титрування суміші солей нітратів цинку та алюмінію.

Отже таким чином останній пік, що відповідає співвідношенню $U(\text{NaOH})/U(\text{Me}) = 1,93$ демонструє момент закінчення формування ПШГ. Фактичний перерахунок складу подвійно-шаруватого гідроксиду у цій точці дає наступну формулу сполуки: $\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_{0,2}(\text{OH})_{1,93}(\text{NO}_3)_{0,27}$, за умови збереження співвідношення металу-«гостя» до металу-«хазяїна» 1:4. У той же час теоретична формула мала відповідати складу $\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_{0,2}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0,2}$. Так як кінець

формування ПШГ відповідає $U(\text{NaOH})/U(\text{Me})=1,93$, наявний у цій точці незначний надлишок нітрату може бути пов'язаний з тим що реакція перебудови подвійної основної солі у ПШГ є гетерогенною і має низьку швидкість.

Для підтвердження цього припущення було проведено рН-метричне титрування у стаціонарному режимі. Таким чином кожна наступна порція лугу додавалася тільки після встановлення стабільного рН, що лишався незмінним протягом щонайменше однієї хвилини.

На диференційній кривій спостерігаються чотири виражених піки (рис. 3.4). Важливо зазначити, що відносно зразка Zn-Al-NO₃-20 (рис. 3.3) усі піки змістилися у бік підвищення співвідношення $U(\text{NaOH})/U(\text{Me})$: перший пік – зміщення з 0,13 до 0,17, другий пік – з 0,53 до 0,75, третій пік, який на рисунку 3,3 є розмитим на рисунку 3.4 є значно більш вираженим – з 1,20 до 1,50, і четвертий пік – з 1,93 до 2,9. Таким чином пік формування ПШГ знаходиться при співвідношенні $U(\text{NaOH})/U(\text{Me})=2,9$, що суттєво перевищує теоретичне значення, яке має відповідати $U(\text{NaOH})/U(\text{Me})=2,0$.

Причини такого значного зміщення піків може критися у процесі формування структури подвійно-шаруватого гідроксиду. При титруванні у стаціонарному режимі, що проходило значно повільніше за рН-метричне титрування у звичайному режимі, могли відбуватися два паралельних процеси:

- 1) Хімічна взаємодія складових реакційної суміші.
- 2) Кристалізація первинної аморфної частки та формування кристалічної структури часток подвійно-шаруватого гідроксиду.

При проходженні другого процесу, частка маткового розчину захоплювалася у новоутворену структуру ПШГ, відповідно значно збільшуючи кількість ОН-іонів які були «задіяні у реакції».

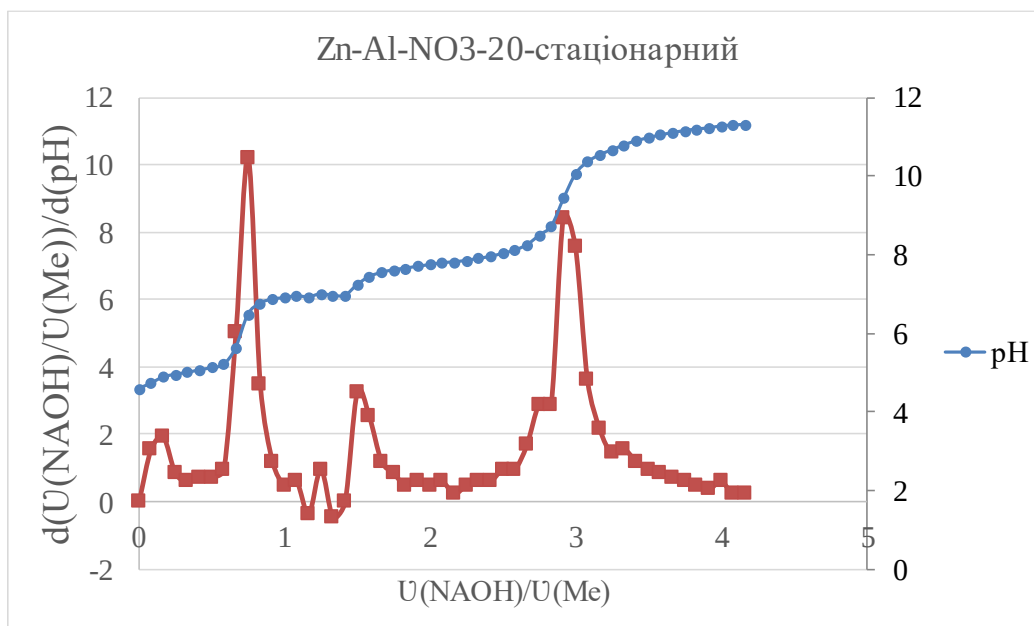


Рисунок 3.4 – Крива рН-метричного титрування суміші солей нітратів цинку та алюмінію при встановленні стаціонарного рН.

З метою отримання додаткових відомостей про процес утворення Zn-Al подвійно-шаруватих гідроксидів було проведено додаткове рН-метричне титрування суміші солей хлоридів цинку та алюмінію (рис. 3.5). На диференційованій кривій наявні три чітких піки, що відповідають $U(\text{NaOH})/U(\text{Me})$: 0,67, 1,33 та 2,27. Перший пік, характерний для кривих Zn-Al-NO₃-20 (рис. 3.3) та Zn-Al-NO₃-20-стаціонарний (рис. 3.4) який відповідає співвідношенню 0,20 та 0,17 відповідно, що демонструють момент початку осідання гідроксиду алюмінію, на рисунку 3.5 відсутній. Натомість перший явний пік кривої Zn-Al-Cl-20 дуже близький до другого піку кривої Zn-Al-NO₃-20 (0,53) за значенням $U(\text{NaOH})/U(\text{Me})=0,67$, хоч і трохи зміщений у бік зростання показнику співвідношення. Аналогічним чином наступні піки також зміщені у бік збільшення $U(\text{NaOH})/U(\text{Me})$ відносно показників зразка Zn-Al-NO₃-20. Слід зазначити, що є більш явним пік 1,33 при рН 7,69, що, вірогідно, відповідає формуванню подвійної основної солі, із формулою $\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_{0,2}(\text{OH})_{1,33}(\text{Cl})_{0,87}$.

Також третій пік при $U(\text{NaOH})/U(\text{Me})=2,27$ та $\text{pH } 10,10$ також є подвійним як і пік 1,93 кривої Zn-Al-NO₃-20, однак він значно зміщений у бік надлишку іонів OH⁻, як від значення для кривої титрування нітратів, так і від теоретичного значення 2,00, що може підтверджувати наявність протікання не лише хімічного але і кристало-хімічного процесу.

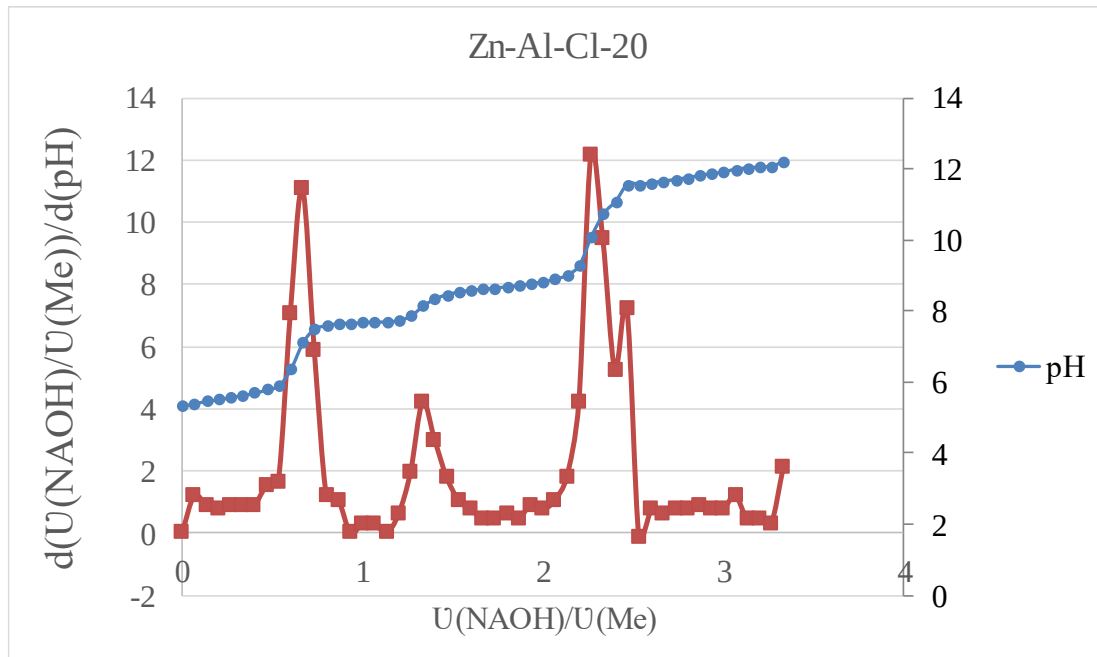


Рисунок 3.5 – Крива рН-метричного титрування суміші солей хлоридів цинку та алюмінію.

3.2 Дослідження процесу синтезу та зразків Zn-Al ПШГ як матриць для інтеркалювання біологічно-активних аніонів.

Подвійно-шаруваті гідроксиди, особливо Zn-Al, є цінними матрицями для інтеркалювання різними різноманітними аніонами: барвниками, лікарськими засобами, харчовими добавками тощо. Для цілеспрямованої розробки та оптимізації технології синтезу Zn-Al гідроксидів, інтеркальованих біологічно-активними аніонами, був досліджений фазовий склад та кристалічна структура

зразків, проведено візуальні спостереження за процесом синтезу, вивчено їх седиментаційні властивості та вихід готового продукту синтезу.

Для синтезу матеріалів на основі ПШГ як катіон металу-«господаря» найбільш перспективним є використання Zn^{2+} . Для використання в косметичних засобах, харчових добавках або лікарських засобах, ПШГ як основа має бути безпечними для здоров'я і мати мінімальну токсичність.

Як катіон металу-«гостя» найчастіше використовується Al^{3+} . Це зумовлено високими структуроутворювальними та стабілізуючими властивостями щодо α -модифікації ПШГ.

Слід зазначити, що як кількість інтеркалірованої речовини, так і властивості інтеркалірованого ПШГ передусім визначатимуться характеристиками матриці-ПШГ. Такою матрицею є шаруваті сполуки, інтеркальовані аніонами солей прекурсорів. Характеристики $Zn-Al-NO_3$ ПШГ, отриманих різними методами і за різних умов, практично не вивчені у зв'язку з тим, що цей ПШГ не є цінним біологічно-активним матеріалом сам по собі. Тож отримання інформації про вплив умов одержання на характеристики $Zn-Al$ -нітратних подвійно-шаруватих гідроксидів дасть змогу усвідомлено обирати метод і умови синтезу ПШГ, інтеркальованого різними біологічно-активними аніонами.

3.2.1. Маркування зразків $Zn-Al$ -нітратних подвійно-шаруватих гідроксидів.

За описаною вище стандартною методикою було проведено серії дослідів із змінними умовами синтезу:

- 1) рН 7, 8, 9, 10;
- 2) швидкість подачі реагентів – 0,8 та 1,6 л/год;

3) $t - 10, 20, 30, 40, 50, 60^{\circ}\text{C}$.

Для маркування отриманих зразків шифрування складалося за наступним принципом: на першому місті позначався катіон металу-«господаря», на другому – катіон металу-«гостя». На наступній позиції позначена швидкість подачі розчинів реагентів. Через тире йде число яке позначає рівень рН. Останнім йде число, що показує температура синтезу. Маркування зразків приведено у таблицях 3.2, 3.3 та 3.4.

Таблиця 3.2– Маркування зразків для синтезів при різних температурах.

№	Маркування	Склад	Особливості
1	Zn-Al-0,8-7-60	$\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_{0,2}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0,2} \cdot 0,66\text{H}_2\text{O}$	pH=7
2	Zn-Al-0,8-8-60	$\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_{0,2}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0,2} \cdot 0,66\text{H}_2\text{O}$	pH=8
3	Zn-Al-0,8-9-60	$\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_{0,2}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0,2} \cdot 0,66\text{H}_2\text{O}$	pH=9
4	Zn-Al-0,8-10-60	$\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_{0,2}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0,2} \cdot 0,66\text{H}_2\text{O}$	pH=10

Таблиця 3.3 – Маркування зразків для серії синтезів при різних швидкостях подачі реагентів.

№	Маркування	Склад	Особливості
1	Zn-Al-0,8-8-60	$\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_{0,2}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0,2} \cdot 0,66\text{H}_2\text{O}$	V=0,8 л/год
2	Zn-Al-1,6-8-60	$\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_{0,2}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0,2} \cdot 0,66\text{H}_2\text{O}$	V=1,6 л/год

Таблиця 3.4– Маркування зразків для серії синтезів зі змінним рН.

№	Маркування	Склад	Особливості
1	Zn-Al-0,8-8-10	$\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_{0,2}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0,2} \cdot 0,66\text{H}_2\text{O}$	T=10 °C
2	Zn-Al-0,8-8-20	$\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_{0,2}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0,2} \cdot 0,66\text{H}_2\text{O}$	T=20 °C
3	Zn-Al-0,8-8-30	$\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_{0,2}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0,2} \cdot 0,66\text{H}_2\text{O}$	T=30 °C
4	Zn-Al-0,8-8-40	$\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_{0,2}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0,2} \cdot 0,66\text{H}_2\text{O}$	T=40 °C

5	Zn-Al-0,8-8-50	$\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_{0,2}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0,2} \cdot 0,66\text{H}_2\text{O}$	$T=50\text{ }^\circ\text{C}$
6	Zn-Al-0,8-8-60	$\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_{0,2}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0,2} \cdot 0,66\text{H}_2\text{O}$	$T=60\text{ }^\circ\text{C}$

3.2.2. Дослідження впливу рН та швидкості подачі реагентів.

Кристалічну структуру зразків вивчали методом рентгенофазового аналізу (РФА) за допомогою дифрактометра ДРОН-3 (Со-К α випромінювання, інтервал кутів $10\text{-}90^\circ 2\theta$, швидкість сканування $0.1^\circ/\text{с}$). Фазовий склад визначали з використанням міжнародних баз даних. Для зразків ПШГ за дифрактограмами було розраховано розмір кристаліта (розмір області когерентного розсіювання) для площини (003).

Для контролю проведено рентгенофазовий аналіз порошку ZnO, дифрактограма наведена на рис. 3.6. Слід зазначити, що найхарактернішою ознакою оксиду цинку на дифрактограмі є потрійний пік при $2\Theta=37,4^\circ$ (100), $40,6^\circ$ (002) і $42,8^\circ$ (101).

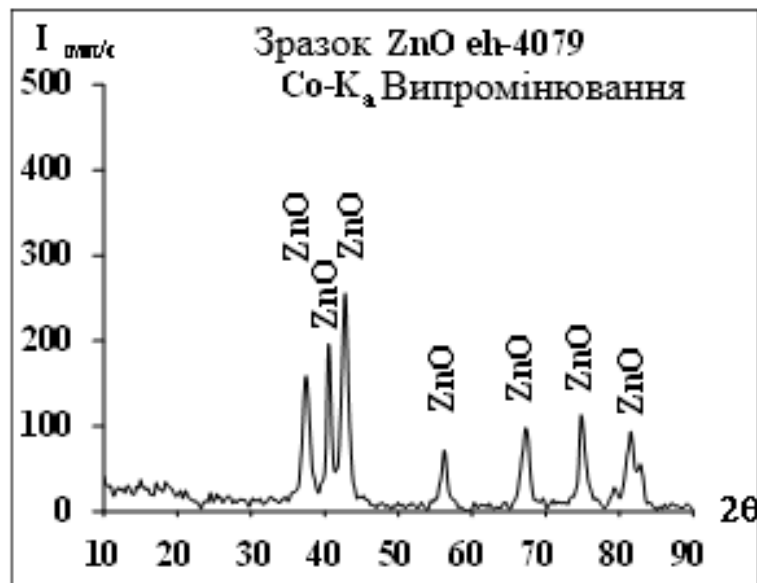


Рисунок 3.6 – Дифрактограма зразка ZnO.

На дифрактограмах усіх зразків, отриманих при різних рН, виявлено чітко виражені піки кристалічної решітки $\text{Zn}(\text{OH})_2$, які відповідають Zn-Al ПШГ (рис. 3.7, 3.8, 3.9, 3.10). На дифрактограмах так само присутні піки при $2\Theta=41^\circ$ та 56° , що притаманні одночасно оксидній фазі типу ZnO та гідроксидній фазі ПШГ. При цьому слід зазначити, що пік при $2\Theta=41^\circ$ є одиночним для кожного зразка.

Аналіз результатів рентгенофазового аналізу зразків, отриманих при різному рН показав, що їх фазовий склад є приблизно однаковим. Ці зразки є Zn-Al-нітратними подвійно-шаруватими гідроксидами, з незначною домішкою оксидної фази.

Аналізуючи міжплощинну відстань та відносні інтенсивності за характеристичними піками площини (003) для кристалів зразків ПШГ інтеркальованих аніоном нітрату при різних рН, виділено основні піки, що відповідають ПШГ (рис. 3.11). В якості основного характеристичного піку прийнято пік (2). Виявлено що пік (2) присутній для усіх зразків і характеризується дуже високою відносною інтенсивністю у межах 98,99 – 99,99,68 %. Для зразків отриманих при рН 7 та 8 характерна міжплощинна відстань на рівні 7,56 Å, у той час як для зразків отриманих при рН 9 та 10 цей розмір зменшений до 7,50 Å, що може вказувати на менше входження аніонів нітрату або на більший ступінь дегідратації при просушуванні в наслідок певних змін у процесі формування ПШГ при цих умовах, а отже і зміні у структурі. Також для зразків синтезованих при рН 7 та 9 характерною є наявність піку (3) із доволі низькою відносною інтенсивністю на рівні 9,91 % та 9,09 %, що вказує на наявність незначної кількості дегідратованої складової із міжплощинними відстанями 5,66 Å та 6,55 Å відповідно. Слід зазначити, що для зразку Zn-Al-0,8-9-60 характерним також є відносно не інтенсивний (лише 10,33 %) пік (1), якому відповідає збільшена міжплощинна відстань 8,93 Å.

Виявлено, що зі зростанням рН синтезу розмір кристаліту монотонно зростає, що вказує на підвищення кристалічності (рис. 3.12). Цей факт пояснюється збільшенням швидкості кристалізації первинної аморфної частинки за наявності в маточному розчині надлишку одного з іонів, що складають осад. При цьому, зростання рН з 7 до 8 (на одиницю) збільшувало розмір кристаліту на 7.2 %, водночас зростання рН з 9 до 10 збільшує розмір кристаліту вже на 21,6 %. Цей факт зумовлений логарифмічним характером величини рН.

Дані за розміром кристаліта для площини (003) показали, що всі зразки мають середню кристалічність.

Для більш детального вивчення зразків Zn-Al-нітратних ПШГ було додатково проведено ретроспективний порівняльний аналіз їх фазового складу і кристалічної структури з Zn-Al ПШГ, інтеркальованими різними біологісгл-активними аніонами. Для аналізу фазового складу та кристалічної структури було обрано зразок Zn-Al-0.8-8-60. Як функціонально-інтеркаліровані Zn-Al ПШГ були взяті такі зразки: Zn-Al-триполіфосфатний ПШГ (розумний антикорозійний пігмент) [128], Zn-Al-Тартразин ПШГ [129] і Zn-Al-Orange Yellow S ПШГ [130] (колірні пігменти).

Порівняльний аналіз показав, що нітрат-інтеркальований зразок Zn-Al-0.8-8-60 є подвійно-шаруватим гідроксидом середньої кристалічності з невеликою домішкою оксидної фази. Водночас на дифрактограмах триполіфосфат-інтеркалірованого зразка [128] і зразка, інтеркалірованого барвником Orange Yellow S [130], виявлено три характерні піки фази оксиду цинку (можливо Zn-Al подвійно-шаруватого оксиду). При цьому пік ПШГ є порівняно слабким. Це вказує, що дані зразки є біфазними і містять у вигляді основного компонента оксидну фазу. Тартразин-інтеркалірований зразок [129] має дуже низьку кристалічність з нечітко вираженими піками кристалічних решіток як ZnO , так і Zn(OH)_2 . Найімовірніше, нітрат-аніон, що має невеликий розмір і малий заряд,

швидко адсорбується на зародках, що утворюються, та швидко інтеркалюється в міжшаровий простір кристалічної решітки ПШГ під час старіння. Водночас п'ятизарядний триполіфосфат-аніон, і двозарядний аніон-барвник Orange Yellow S великого розміру активно сорбуються на поверхні зародків, перешкоджаючи їхньому росту й агрегуванню.

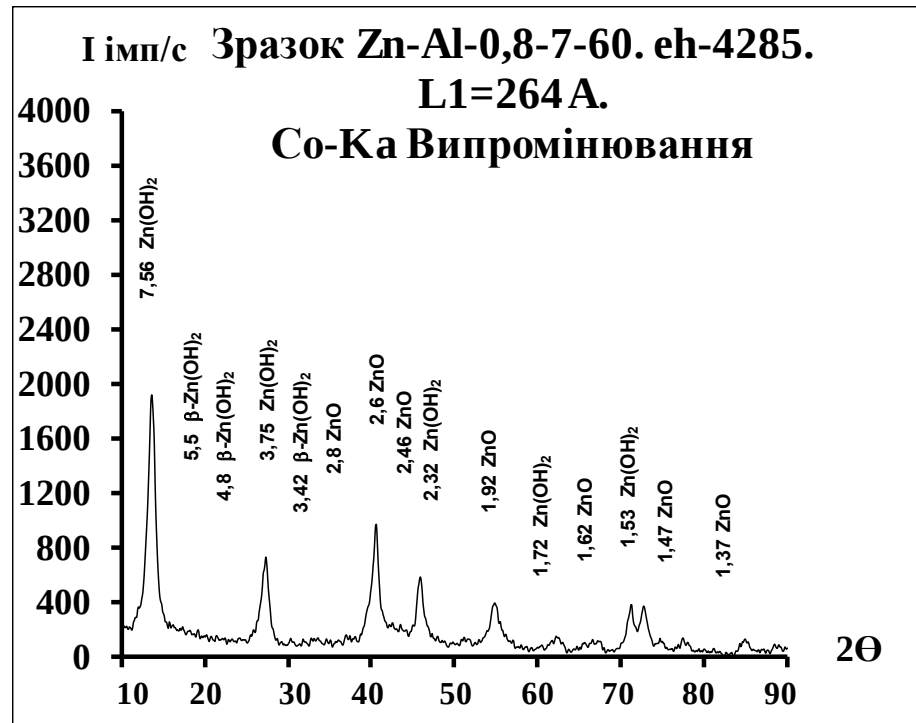


Рисунок 3.7 – Дифрактограма зразку Zn-Al-0,8-7-60.

На другому ступені під час кристалізації ці аніони, ймовірно, набагато повільніше інтеркалюються в решітку ПШГ, знижуючи їхню стабільність і посилюють схильність до розпаду ПШГ до оксидної складової. Наявність значної кількості оксидної фази призводить до різкого зниження вмісту біологічно-активного аніону в зразку. Тризарядний тартразин-аніон, ймовірно, також легко адсорбується на поверхні зародків. Водночас цей аніон, ймовірно, легше інтеркалюється під час кристалізації, що призводить до формування низькокристалічної структури. Слід зробити висновок про значний вплив

природи (насамперед заряду та розміру) інтеркальованого аніона на фазовий склад і кристалічну структуру інтеркальованого Zn-Al ПШГ. Також необхідно зазначити, що для запобігання розпаду ПШГ до ПШО (подвійно-шаруватого оксиду) рекомендовано знижувати температуру синтезу.

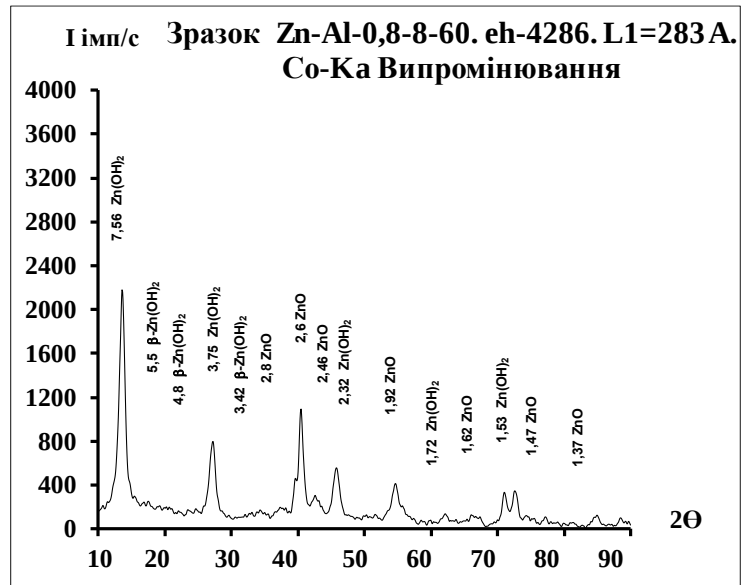


Рисунок 3.8 – Дифрактограма зразку Zn-Al-0,8-8-60.

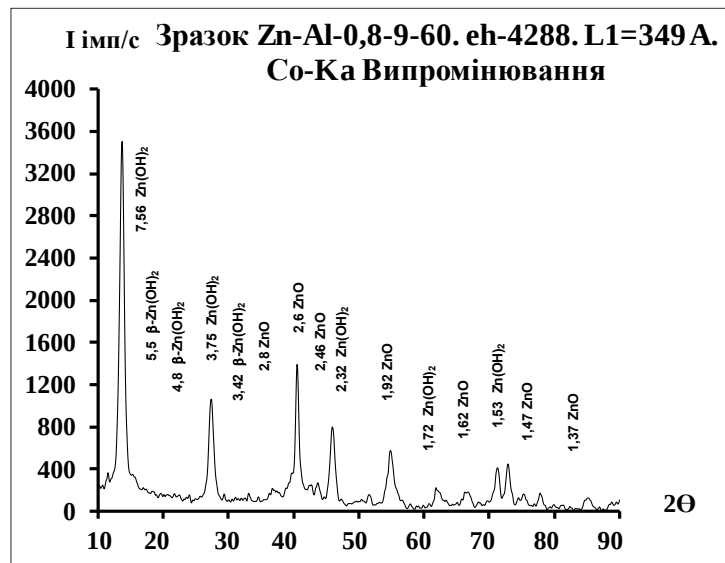


Рисунок 3.9 – Дифрактограма зразку Zn-Al-0,8-9-60.

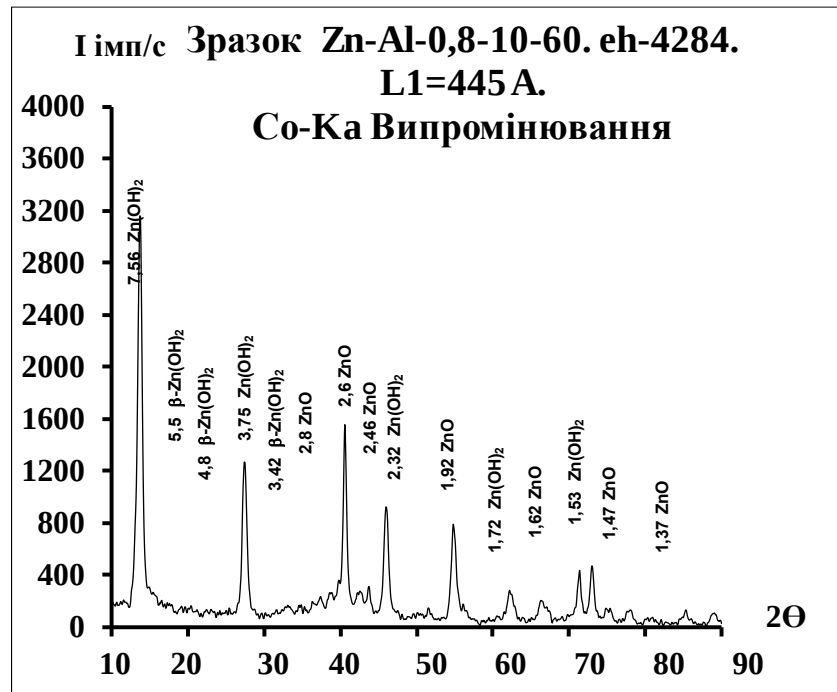


Рисунок 3.10 – Дифрактограма зразку Zn-Al-0,8-10-60.

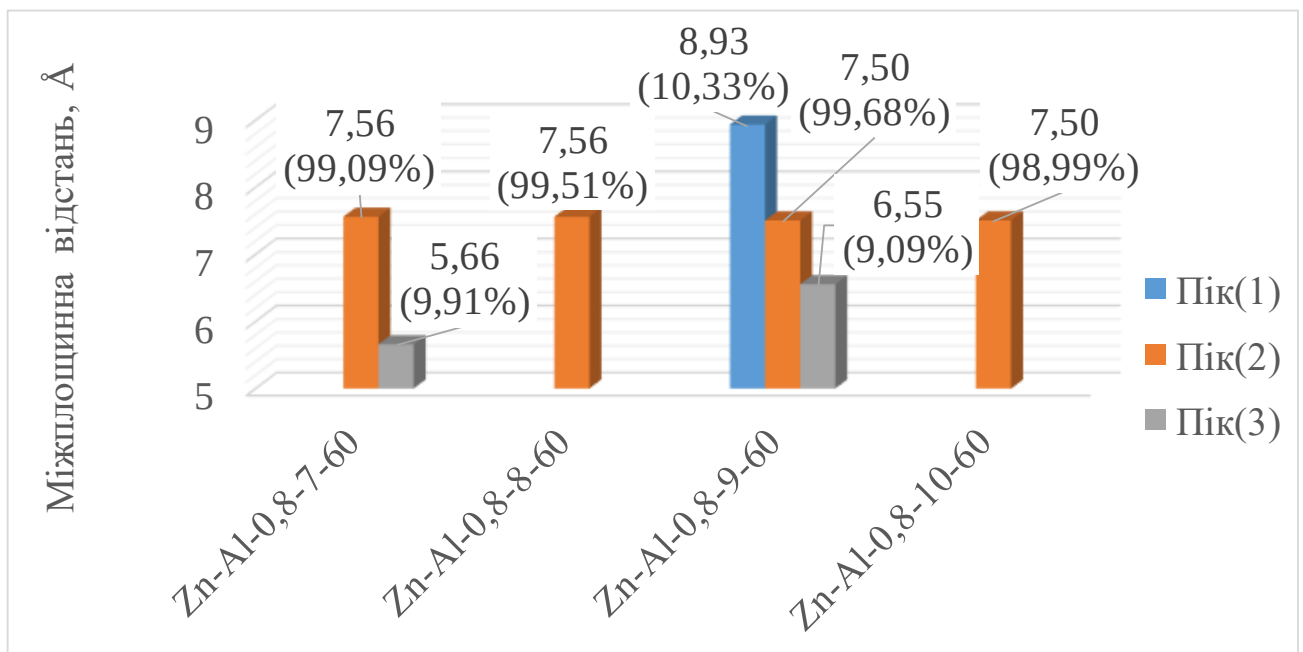


Рисунок 3.11 – Міжплощинна відстань та відносні інтенсивності за характеристичними піками площини (003) для кристалів зразків ПШГ інтеркальованих аніоном нітрату при різних рН.

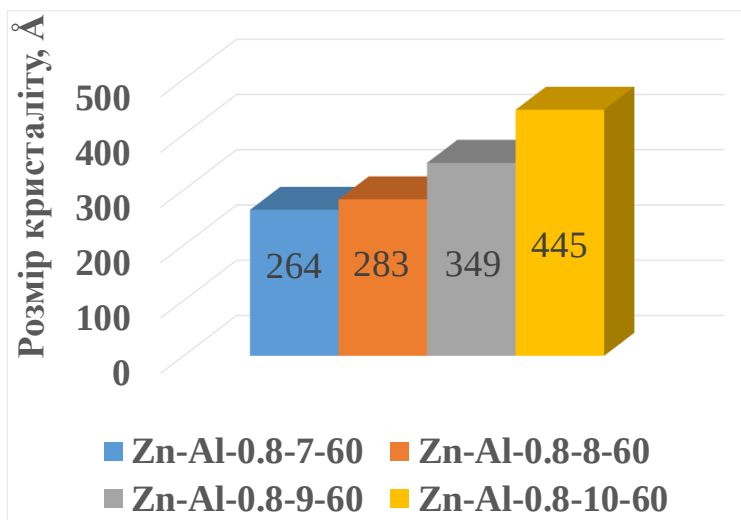


Рисунок 3.12 – розміри кристаліта для площини (003), розраховані за дифрактограмами зразків, отриманих при різних рН.

При збільшенні швидкості потоку розчину вдвічі - з 0,8 г/год (рис. 3.13) до 1,6 л/год (рис. 3.14) – фазовий склад зразка не змінюється, основним компонентом є фаза Zn-Al ПШГ з решіткою $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Так само на дифрактограмах є ознаки наявності оксидно-цинкової фази.

Аналіз міжплощинних відстаней та відносні інтенсивності за характеристичними піками площини (003) для кристалів зразків ПШГ інтеркальованих аніоном нітрату при різних швидкостях подачі реагентів показав, що обидва зразки мають основний характеристичний пік (2), що вирізняється значними відносними інтенсивностями на рівні вище 99,50 % (рис. 3.15). Характерно, що зі збільшенням швидкості подачі реагентів міжплощинна відстань зменшується з 7,56 Å (Zn-Al-0,8-8-60) до 7,50 Å (Zn-Al-1.6-8-60), що вказує на зниження вмісту кристалічної води. Це підтверджує наявність для другого зразку піку (3) із зниженою міжплощинною відстанню – 6,64 Å.

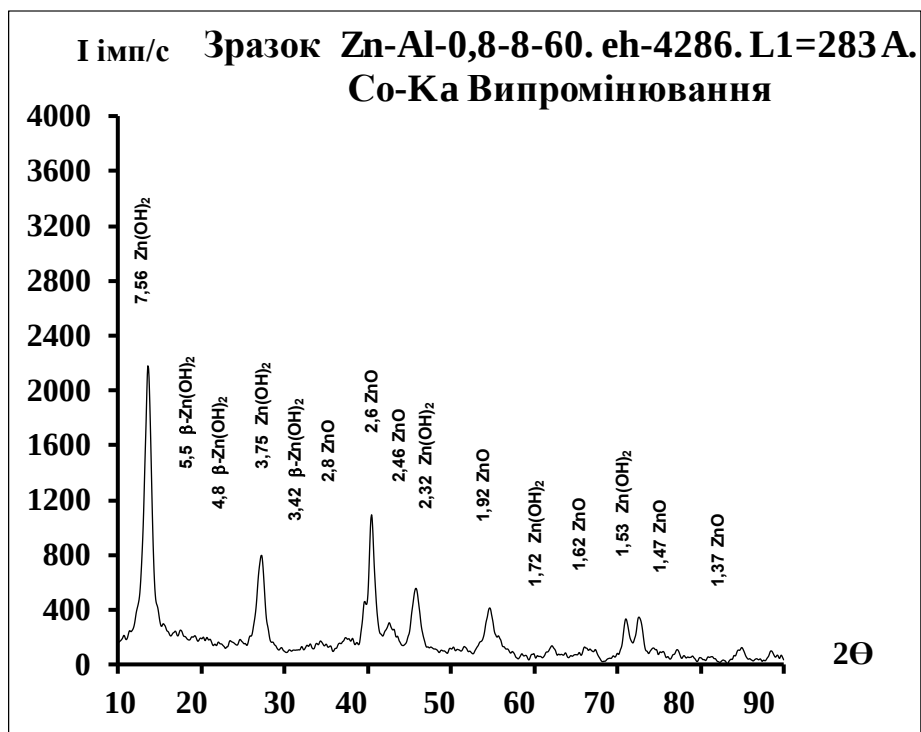


Рисунок 3.13 – Дифрактограма зразку Zn-Al-0,8-8-60.

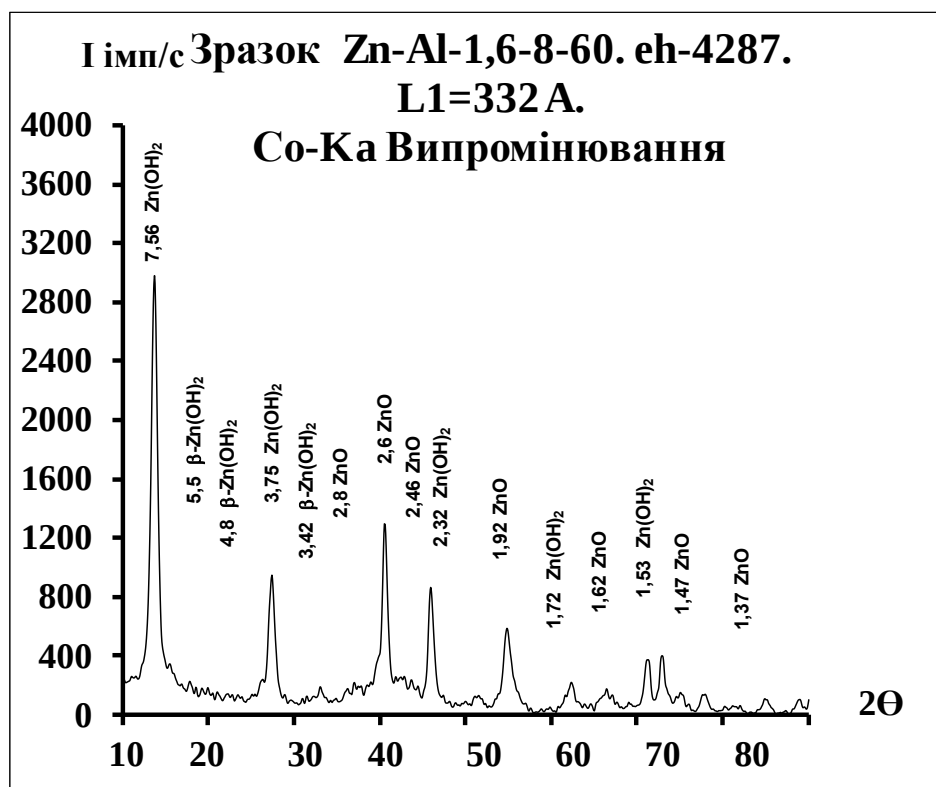


Рисунок 3.14 – Дифрактограма зразку Zn-Al-1.6-8-60.

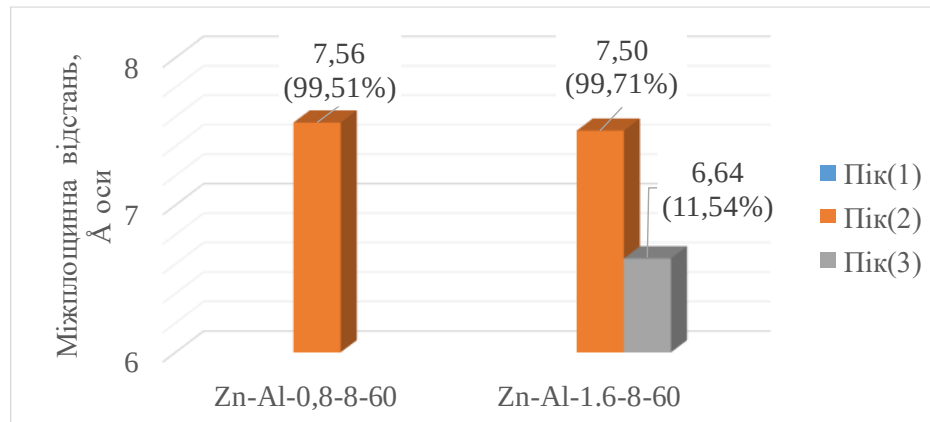


Рисунок 3.15 – Міжплосинна відстань та відносні інтенсивності за характеристичними піками площини (003) для кристалів зразків ПШГ інтеркальованих аніоном нітрату при різних швидкостях подачі реагентів.

При цьому збільшення швидкості подачі розчинів призводить до збільшення кристалічності - розмір кристаліта зростає з 283 Å до 332 Å (рис. 3.16). Дані за розміром кристаліта для площини (003) дали змогу виявити зростання кристалічності за підвищення швидкості подачі розчинів. Прискорення подачі розчину теоретично має збільшувати швидкість утворення зародків, що має знижувати кристалічність. Отримані дані суперечать теоретичним припущенням. Причини цього явища необхідно вивчати додатково.

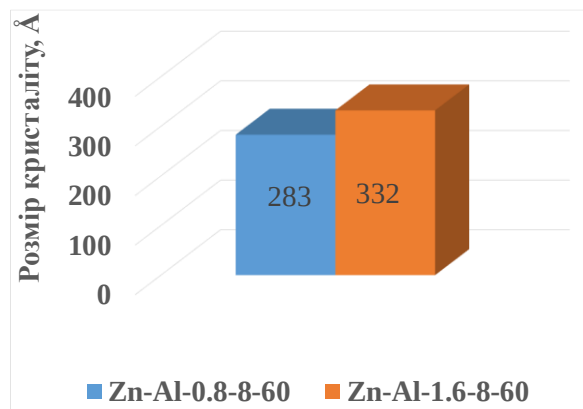


Рисунок 3.16 – розміри кристаліта для площини (003), розраховані за дифрактограмами зразків, отриманих при різних швидкостях подачі реагентів.

У таблиці 3.5 наведено візуальні спостереження за перебігом синтезів, що були проведені при різних рівнях рН. Відмінності у перебігу реакцій можуть дати додаткову інформацію про процеси, що супроводжують перебіг реакції утворення ПШГ а також дати розуміння можливостей оптимізації процесу синтезу зразків з технологічної точки зору.

У ході візуальних спостережень виявлено що усі синтези зразків, крім Zn-Al-0,8-10-60, характеризувалися нестабільним рН, що вказує на необхідність введення додатково більшої кількості лугу для підтримання відповідних умов одержання. Осади отримані при рН 7 та 8 характеризуються низькою швидкістю фільтрування, що вказує на значну гідрофільність осаду і його самоущільнення під дією вакууму, завдяки чому швидкість фільтрування знижується. Підвищення рН призводить до збільшення швидкості фільтрування, що вказує на менше захоплення маткового розчину у структуру. Впливу швидкості подачі розчинів на візуальні спостереження за перебігом синтезу не виявлено.

Таблиця 3.5 – Візуальні спостереження за перебігом синтезів зразків Zn-Al-нітратних подвійно-шаруватих гідроксидів отриманих при різних рН та швидкостях подачі реагентів.

№	Зразок	Візуальні спостереження
1	Zn-Al-0,8-7-60	Поступове помутніння розчину, що з часом супроводжувалося появою білих сніжистих часток осаду. Реакційна суміш легко перемішувалася. На початку рН тяжів до більш низьких показників, дуже важко регулювався. Фільтрування відбувалося повільно.
2	Zn-Al-0,8-8-60	Миттєва поява помітних окремих часток білосніжного осаду. Реакційна суміш легко

		перемішувалася. Протягом усього синтезу рН знижувався і неохоче піддавався регулюванню. Фільтрування відбувалося повільно.
3	Zn-Al-1,6-8-60	Результати візуального спостереження майже ідентичні попередньому зразку.
4	Zn-Al-0,8-9-60	Від початку синтезу відбувалося поступове помутніння розчину без появи видимих окремих часток. Оскільки рН тяжів до низьких значень протягом усього часу синтезу, витрата буферного розчину була висока. Фільтрування відбувалося швидко.
5	Zn-Al-0,8-10-60	Молочний мутний розчин без видимих окремих часток, що легко перемішувався. Фільтрування відбувалося швидко.

Як показує дослідження седиментаційних властивостей збільшення рН синтезу (рис. 3.17) призводить до прискорення седиментації: відносна товщина шару через 30 хв знижується з 71,4 % (рН=7) до 14,1 % (рН=10). При цьому необхідно зазначити, що при синтезі з рН=7 швидкість седиментації зростає з часом. У той же час як при синтезі з рН=10 седиментація практично повністю закінчується протягом 5 хвилин (відносна товщина шару через 5 хв седиментації склала 20,8 %, а через 30 хвилин седиментації – 14,1 %). Збільшення швидкості подачі розчинів з 0,8 л/год до 1,6 л/год призводить до прискорення седиментації.

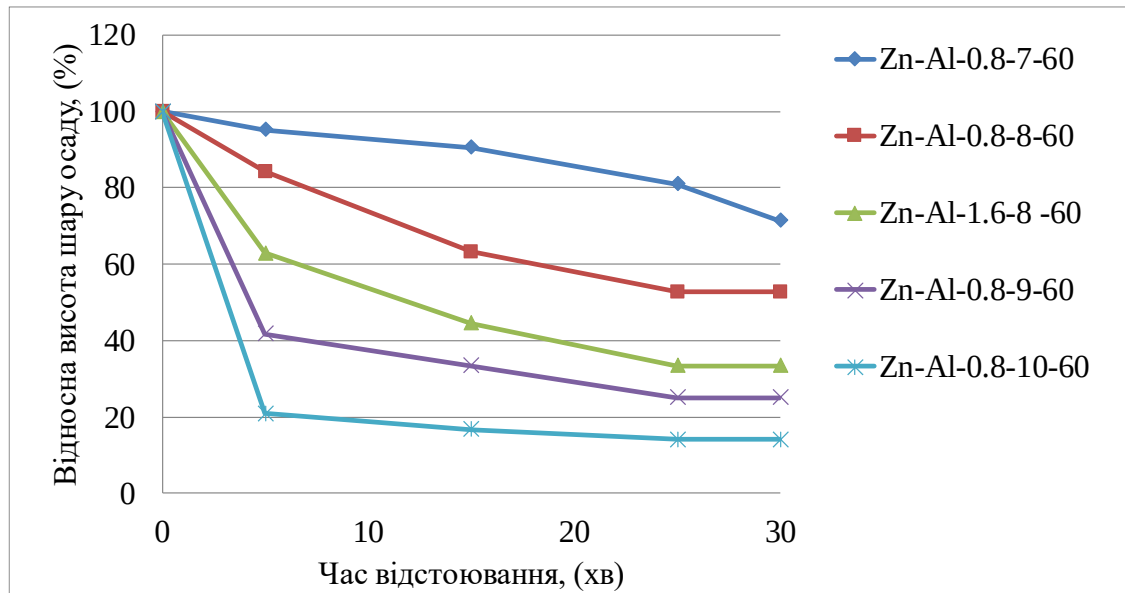


Рисунок 3.17 – Відносна товщина шару осаду для відстоювання зразків Zn-Al-нітратних подвійно-шаруватих гідроксидів отриманих при різних рН та швидкостях подачі реагентів.

Аналіз вивчення впливу рН на процес седиментації зразків показав, що при збільшенні рН синтезу швидкість седиментації збільшується – відносна товщина шару осаду після 30 хвилин відстоювання за рН = 7 складає 71,4 %, у той же час відносна товщина шару за рН = 10 складає 14,2 %. Крім того, слід зазначити, що для зразка, отриманого за рН=7, характерна прискорена в часі швидкість седиментації: відносна товщина через 5 хвилин відстоювання становить 95,2 %. Водночас при підвищенні рН синтезу швидкість седиментації в перші 5 хвилин часу відстоювання зростає. Для ряду зразків «Zn-Al-0.8-7-60 - Zn-Al-0.8-8-60 - Zn-Al-0.8-9-60 - Zn-Al-0.8-10-60» частка зниження товщини осаду за 5 хвилин (відносно загального зниження товщини осаду) склала 16,8 %, 33,3 %, 77,7 % і 92,3 % відповідно. Це вказує на зміну стану колоїдних частинок осаду. Розрахунок нормалізованої висоти шару осаду показав, що для зразків Zn-Al-0.8-8-60 та Zn-Al-0.8-9-60 значення відносної товщини шару для 25 та 30 хвилин відстоювання статистично однакові, що вказує на повне завершення седиментації

вже через 25 хв. Водночас для зразка Zn-Al-0.8-10-60 седиментація завершується вже через 15 хв, що ймовірно показує, що рН нульового заряду частинок осаду близька до 10. При збільшенні швидкості подачі розчину швидкість седиментації зростає: відносна товщина осаду зразків Zn-Al-0.8-8-60 і Zn-Al-1.6-8-60 через 30 хв відстоювання становить 52,6 % і 33,3 % відповідно. Зростання швидкості седиментації пов'язане з тим, що при збільшенні швидкості подачі локальна рН у зоні формування частинок осаду зростає. При цьому седиментація завершується до 25 хвилини відстоювання.

Дослідження за допомогою світлового мікроскопу показали не показали принципових відмінностей у розмірах та формі часток Zn-Al ПШГ отриманих у результаті синтезів при різних рН. Частинки ПШГ є агломератами неправильної форми із розмірами від 20 і до 200 мкм (рис. 3.18).

Дослідження максимального розміру часток при диспергуванні у вазеліновій олії дозволило виявити зниження максимального розміру часток при підвищенні рН (при рН=7 – 118 мкм, при рН=10 – 38 мкм) (рис. 3.19). Також було виявлено зниження розміру часток при підвищенні швидкості подачі реагентів (при швидкості 0,8 л/год – 65 мкм, при 1,6 л/год – 52 мкм).

Тобто зменшення максимального розміру часток чітко вказує на кращу здатність до подрібнення, в результаті зменшення міцності агрегатів. Можна припустити, що причиною зниження максимального розміру часток може бути у різниці кількості кристалізаційної води у структурі ПШГ. Надлишок кристалізаційної води може послабити зв'язки між шарами матеріалу, а її випаровування при просушуванні робить матеріал більш пористим, а отже і більш крихким. Однак це явище вимагає більш детального додаткового вивчення.

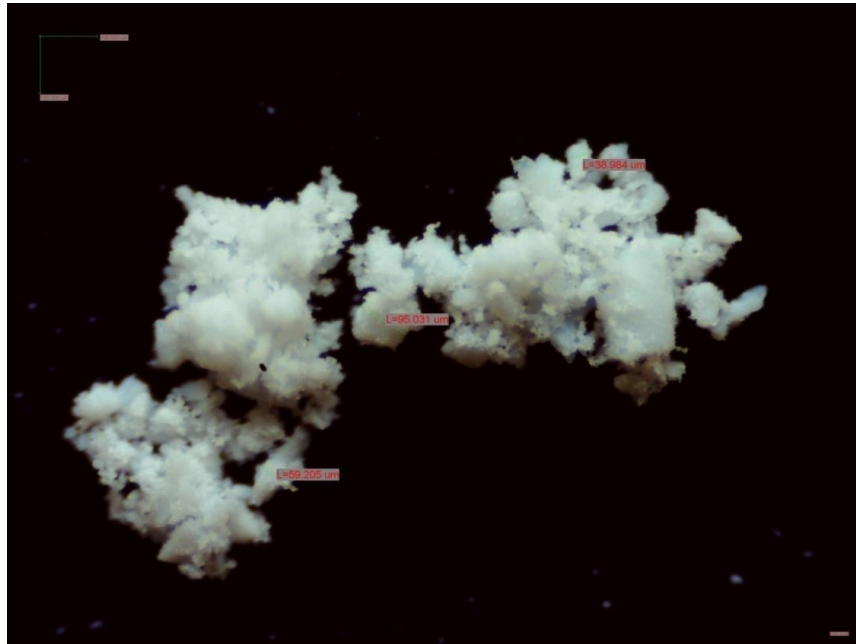


Рисунок 3.18 – Фотографія зразку Zn-Al-0.8-8-60.

Слід зазначити, що це дослідження проводили із зразками, що були розтерті у агатовій ступці та просіяні через сито.

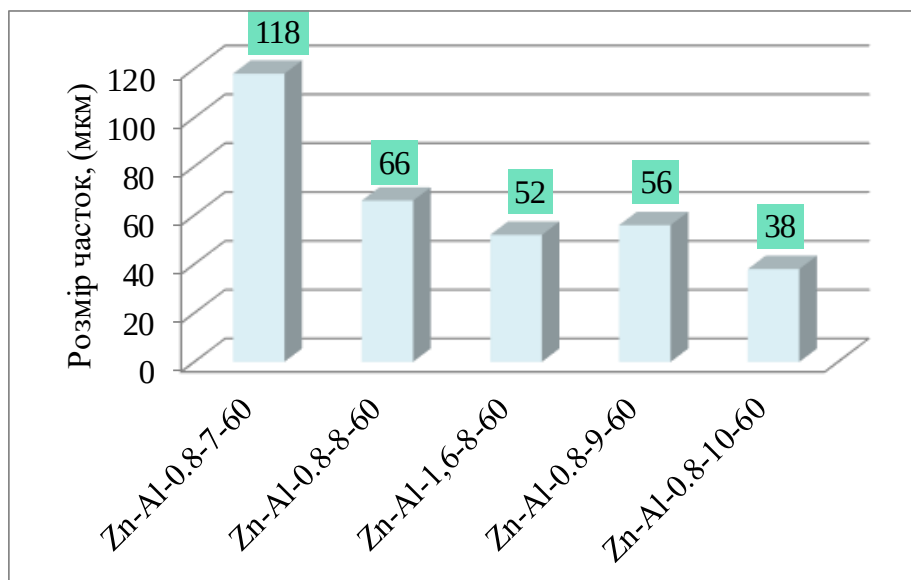


Рисунок 3.19 – Максимальний розмір часток після подрібнення зразків Zn-Al-нітратних подвійно-шаруватих гідроксидів отриманих при різних рН та швидкостях подачі реагентів.

У ході дослідження виявлено, що для всіх умов синтезу вихід ПШГ як продукту є досить високим і може сягати вище 70 % від теоретичного значення. Збільшення рН з 7 до 10 (рис. 3.20) призводить до збільшення виходу, водночас збільшення швидкості подачі розчинів з 0,8 л/год до 1,6 л/год призводить до зниження виходу.

Таким чином виявлено, що збільшення рН синтезу з 7 до 10 призводить до незначного підвищення значення виходу з 74,68 % до 83,54 %. Імовірно, це пов'язано з більш повним осадженням катіонів алюмінію та цинку і, можливо, збільшенням кількості кристалізаційної води. Збільшення швидкості подачі розчинів з 0,8 л/год до 1,6 л/год веде до зниження виходу з 75,92 % до 69,98 %. Ймовірною причиною цього явища може бути зниження кількості кристалізаційної води, однак для точного з'ясування причин цього явища необхідні додаткові дослідження.

Розглядаючи кількість відмитих водорозчинних домішок, можна зазначити, що підвищення рН від 7 до 10 призводить до значного поступового зниження вмісту водорозчинних домішок від 12,75 % до 2,31 %. Причинами зниження вмісту водорозчинних солей може бути менше захоплення маткового розчину новоутвореною структурою ПШГ. Гідрофільність осаду падає із зниженням швидкості формування структури гідроксиду. Таким чином можна припустити, що підвищення рН призводить до зниження швидкості структуризації осаду.

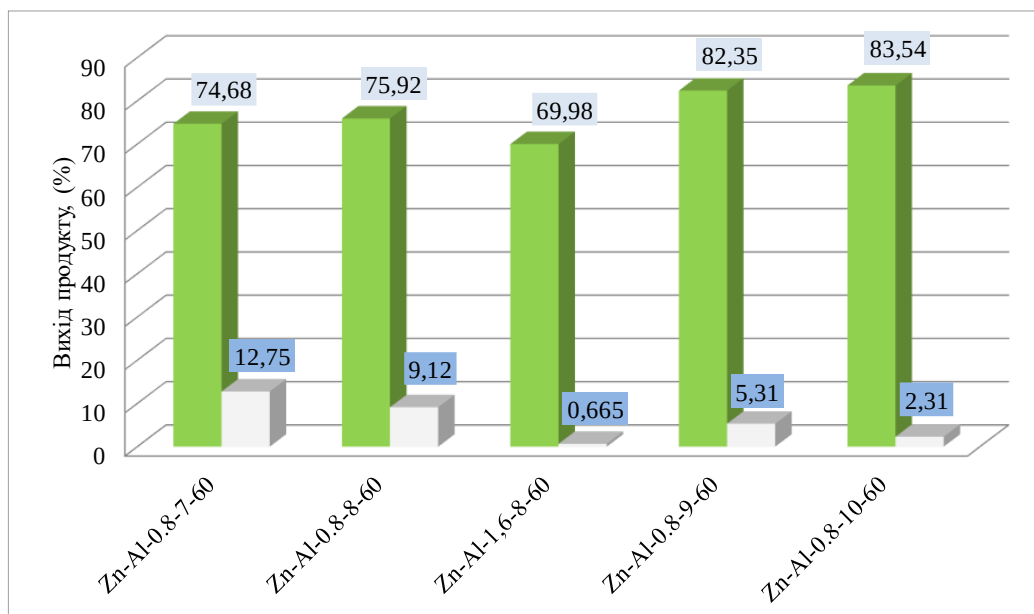


Рисунок 3.20 – Вихід зразків Zn-Al-нітратних подвійно-шаруватих гідроксидів отриманих при різних рН та швидкостях подачі реагентів: зелений – вихід продукту; білий – вміст водорозчинних домішок.

Підвищення швидкості подачі реагентів призводить до різкого зниження вмісту водорозчинних домішок, що загалом узгоджується з висловленим вище припущенням про швидкість дозрівання осаду, однак це може бути пов'язано також з неповним осадженням катіонів металів, також кількість водорозчинних домішок буде залежати від макроструктури осаду, що формується в сенсі об'єму маткового розчину захопленого у закрито-комірчасту пористу структуру (рис. 3.20).

Можна зробити висновок, що об'єм захопленого розчину збільшується при зменшенні рН синтезу.

3.2.3. Дослідження впливу температури.

На дифрактограмах зразків, отриманих за різних температур, спостерігаються піки решітки $\text{Zn}(\text{OH})_2$, що відповідає Zn-Al ПШГ. Так, для всіх

зразків на дифрактограмі спостерігається пік за $2\Theta=41^\circ$, що відповідає як ZnO , так і ПШГ (з решіткою $\text{Zn}(\text{OH})_2$) (рис. 3.21, 3.22, 3.23, 3.24, 2.25, 3.26). Кристалічність зразків зі зростанням температури до 20°C (рис. 3.22) зростає, але різко падає при 30°C (рис. 2.23), після чого знову починає зростати, при чому таким самим чином гострота піків оксиду цинку до 30°C зменшується, а після 30°C і до 60°C поступово зростає (рис. 3.26).

Слід вказати на те, що в гідроксиді цинку висока частка ковалентності зв'язку Zn-OH , що призводить до часткової дегідратації гідроксиду до оксиду вже за невисоких температур.

Аналіз результатів рентгенофазового аналізу дозволяє стверджувати, що основна фаза всіх зразків, синтезованих за температур $10\text{--}60^\circ\text{C}$, має кристалічну решітку $\alpha\text{-Zn}(\text{OH})_2$ з характеристичним піком при $2\Theta=14^\circ$. Таким чином показано, що зразки є саме Zn-Al -нітратним ПШГ.

На дифрактограмах усіх зразків виявлено пік при $2\Theta=40,6^\circ$, який відповідає як ZnO , так і $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Однак із трьох характеристичних піків ZnO на дифрактограмах зразків ПШГ чітко виражений тільки один пік. Найімовірніше він відповідає не оксиду цинку, а гідроксиду цинку. Однак ретельніший аналіз виявив дуже слабо виражені піки оксиду цинку при $2\Theta=37,4^\circ$ і $42,8^\circ$. Це вказує на наявність у зразках дуже незначної кількості рентгеноаморфної фази оксиду цинку.

Вивчення міжплощинних відстаней та відносних інтенсивностей за характеристичними піками площини (003) для кристалів зразків ПШГ інтеркальованих аніоном нітрату при різних температурах проведення синтезу показало що для усіх одержаних зразків присутній основний характеристичний пік (2), відносна інтенсивність якого є достатньо високою і коливається у межах $99,51\text{--}99,81\%$ (рис. 3.27). Помічено закономірність згідно з якою міжплощинна відстань для зразків синтезованих у температурному проміжку $10\text{--}30^\circ\text{C}$

збільшується від 7,45 Å до 7,67 Å, натомість у проміжку 30 – 60 °C цей показник зменшується з 7,67 Å до 7,56 Å. Також для зразків отриманих при температурах до 10, 20 та 30 °C характерною є наявність піку (3) із зменшеною міжплощинною відстанню. Слід зазначити, що із підвищенням температури міжплощинна відстань за цим піком також поступово зростає з 6,51 Å до 6,77 Å. Для зразку Zn-Al-0.8-8-30 характерна наявність також піку (1) із значно збільшеною міжплощинною відстанню – 9,60 Å, що вказує на більшу насиченість отриманого ПШГ кристалічною водою, однак це також вказує на певну неоднорідність у структурі отриманого осаду. Враховуючи отримані результати, можна припустити що при формуванні осаду при нижчих і вищих температурах є певні відмінності, точкою зламу вірогідно є температура 30 °C. Вірогідно при 30 °C відбувається зміна механізму формування, або зміна у співвідношенні швидкостей основних стадій, що протікають при утворенні ПШГ.

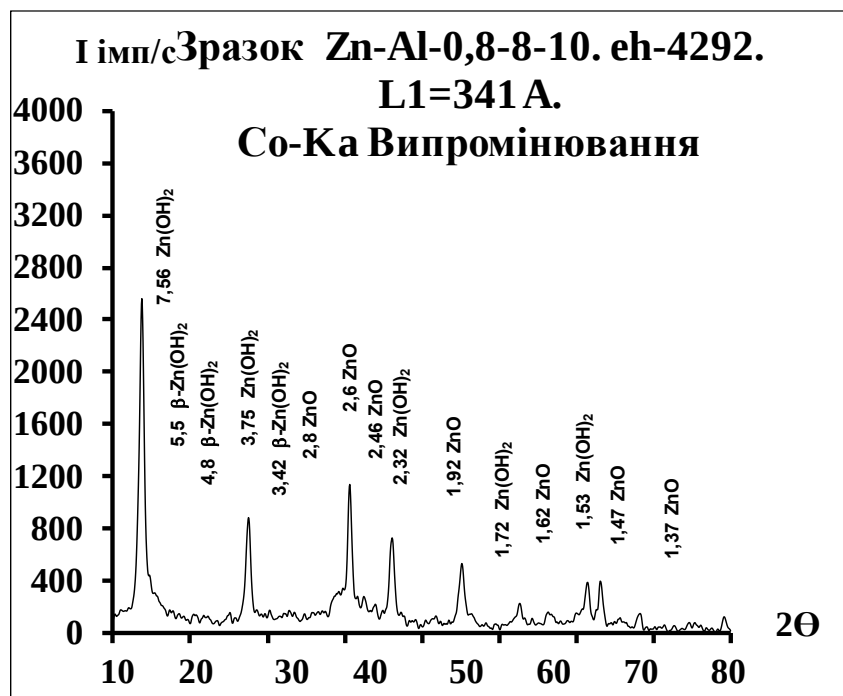


Рисунок 3.21 – Дифрактограма зразку Zn-Al-0.8-8-10.

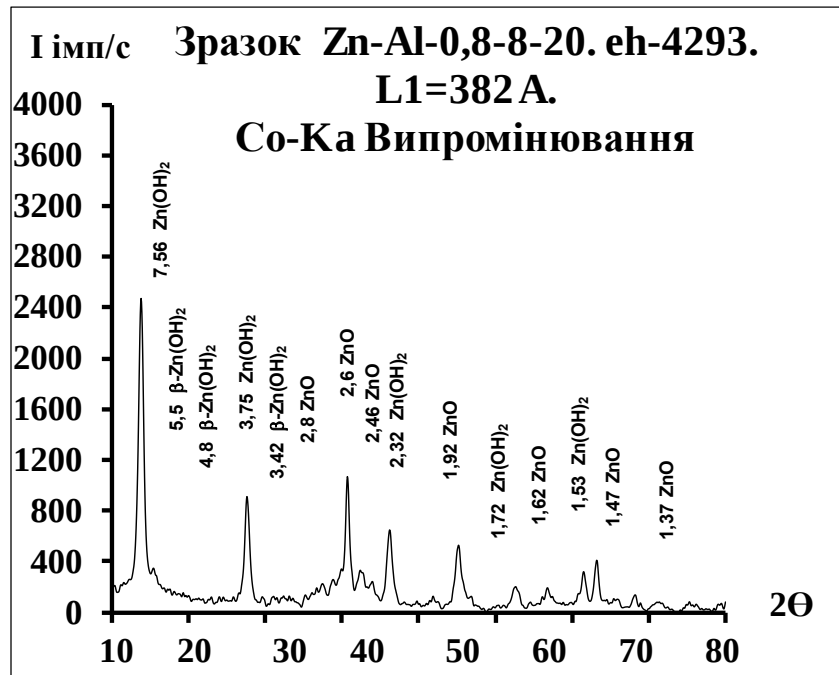


Рисунок 3.22 – Дифрактограма зразку Zn-Al-0.8-8-20.

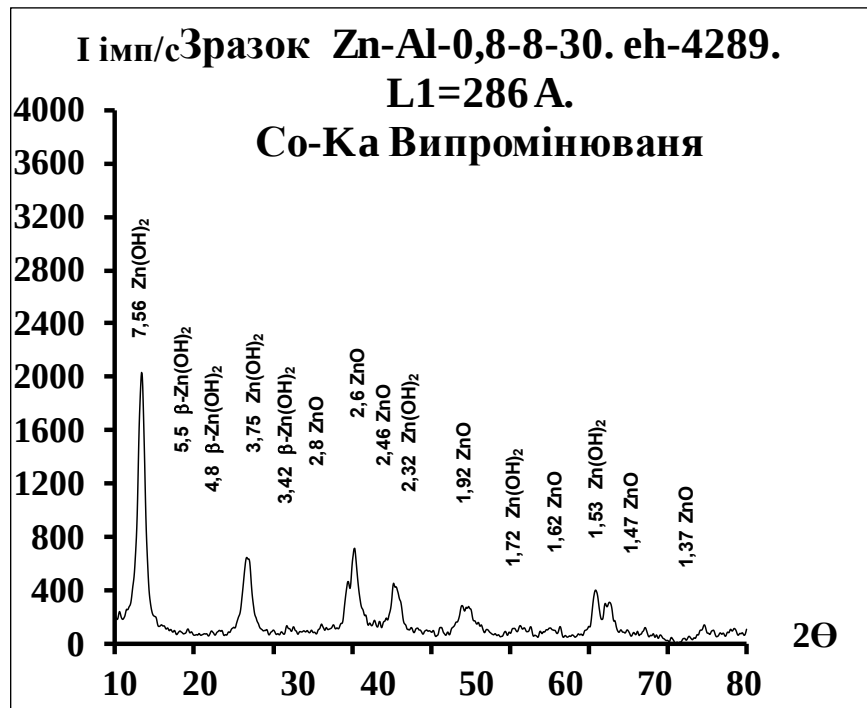


Рисунок 3.23 – Дифрактограма зразку Zn-Al-0.8-8-30.

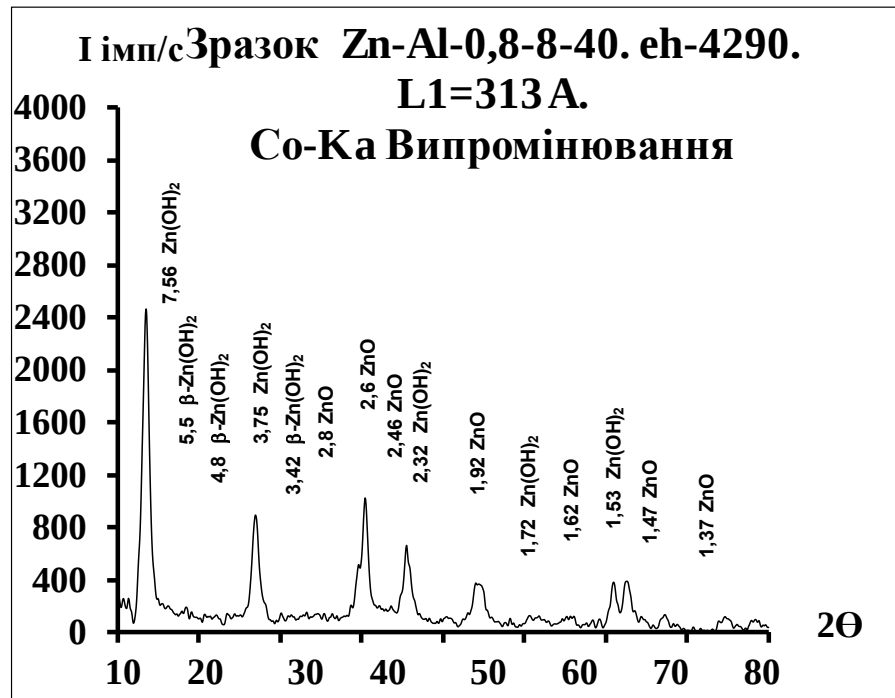


Рисунок 3.24 – Дифрактограма зразку Zn-Al-0.8-8-40.

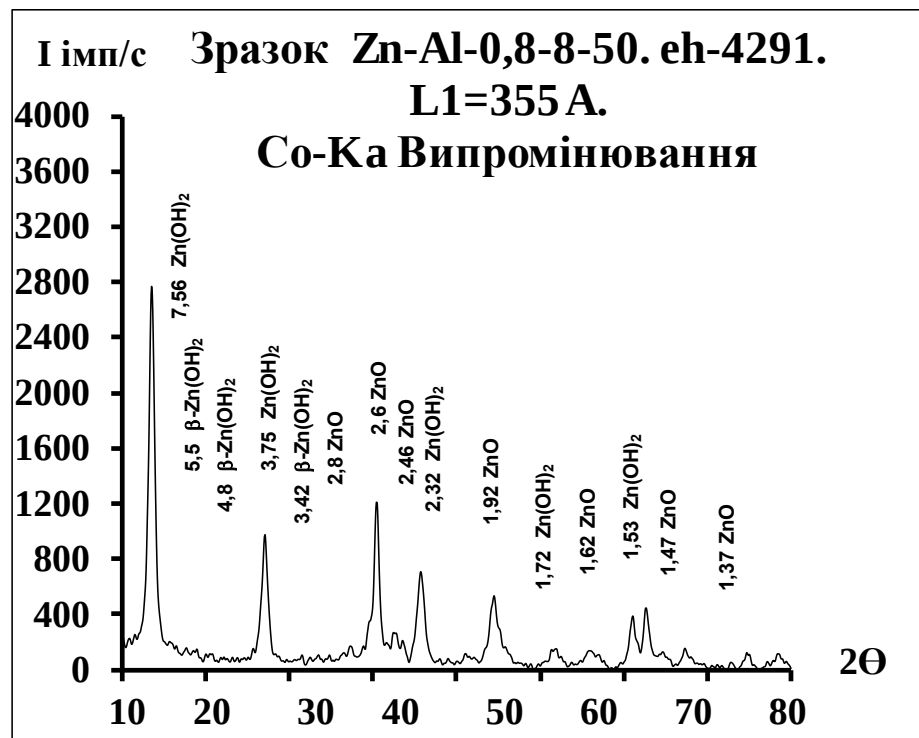


Рисунок 3.25 – Дифрактограма зразку Zn-Al-0.8-8-50.

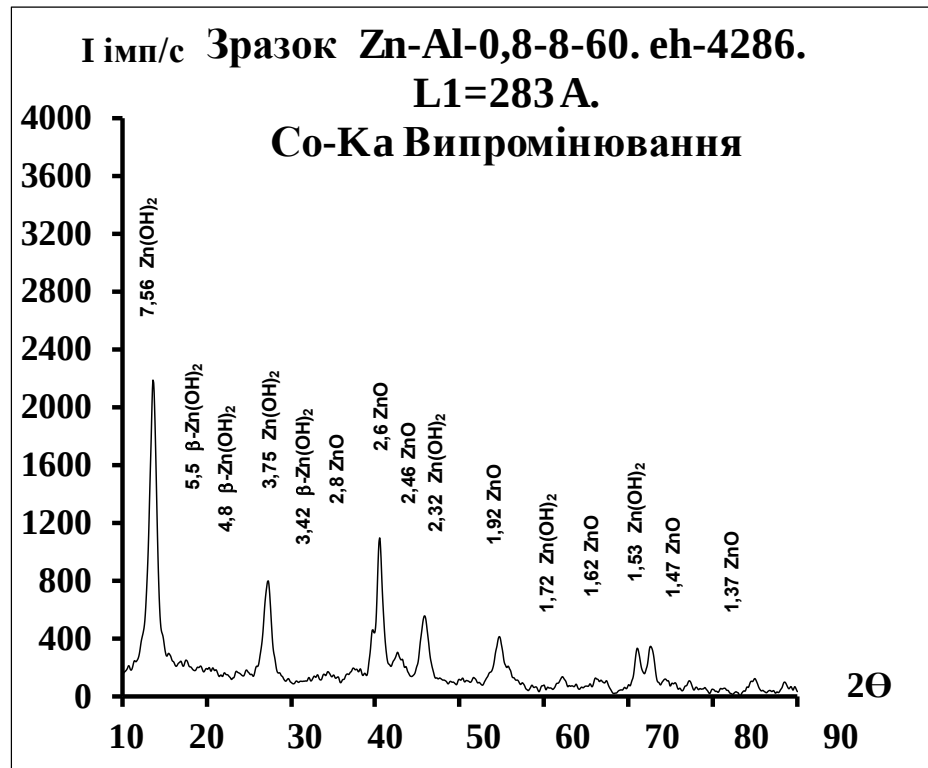


Рисунок 3.26 – Дифрактограма зразку Zn-Al-0.8-8-60.

Дослідження кристалічності отриманих зразків методом РФА дозволило зробити виявити, що залежність кристалічності від температури зразків має складний неочевидний характер (рис. 3.28).

Дані за розміром кристаліта для площини (003) показали, що всі зразки мають середню кристалічність. Теоретично при підвищенні температури кристалічність зразків повинна зростати, тому що при підвищенні температури зростає швидкість кристалізації осаду. Однак чітко вираженої однозначної залежності розміру кристаліта від температури не виявлено.

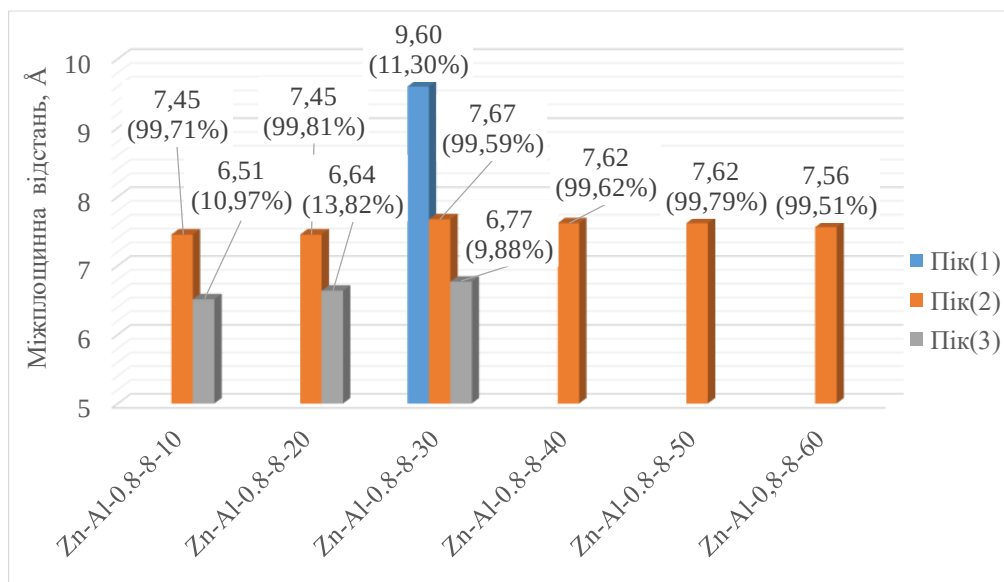


Рисунок 3.27 – Міжплощинна відстань та відносні інтенсивності за характеристичними піками площини (003) для кристалів зразків ПШГ інтеркальованих аніоном нітрату при різних температурах проведення синтезу.

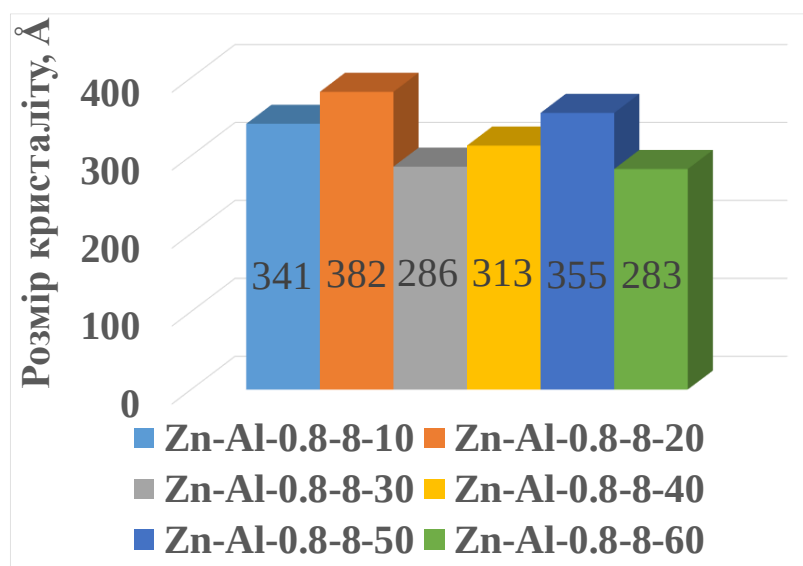


Рисунок 3.28 – розміри кристаліта для площини (003), розраховані за дифрактограмами зразків, отриманих при різних температурах.

У таблиці 3.6 наведено візуальні спостереження за перебігом синтезів, що були проведені при різних температурах. Загалом синтези не мають яскравих

відмінностей у процесах свого перебігу. Усі зразки характеризуються низькою в'язкістю осадів та середньою швидкістю фільтрування. Зразки отримані при температурах 40 °C та 60 °C мають нестабільний рН, що вказує на протікання побічних процесів.

Таблиця 3.6 – Візуальні спостереження за синтезами зразків Zn-Al-нітратних подвійно-шаруватих гідроксидів отриманих при різних температурах.

№	Зразок	Візуальні спостереження
1	Zn-Al-0,8-8-10	Поступове помутніння розчину, що спроваджується появою окремих об'ємних часток осаду. Реакційна суміш легко перемішується. рН стабільний.
2	Zn-Al-0,8-8-20	З перших секунд випадає білий осад. Помітні білі частки. рН відносно стабільний.
3	Zn-Al-0,8-8-30	З перших секунд випадають білі розрідженні хлоп'я. Легко перемішується. рН повільно підвищувався. Повільно осідає. Перетирається складніше, ніж наступні зразки.
4	Zn-Al-0,8-8-40	З перших секунд випадають білі розрідженні хлоп'я. Легко перемішується. Спочатку рН був нестабільним і складно піддавався контролю. Перетирається важко.
5	Zn-Al-0,8-8-50	З перших секунд випадають білі розрідженні хлоп'я. Легко перемішується. рН стабільний.
6	Zn-Al-0,8-8-60	С перших секунд помітні білі хлоп'я. Дуже легко перемішувався. рН нестабільний.

Залежність швидкості седиментації від температури має складний характер. Зростання температури від 10 і до 30 °C призводить до зниження швидкості седиментації. При температурі 30 °C спостерігається найменша швидкість седиментації: після 30 хвилин відстоювання товщина шару осаду зменшується лише на 21 % (у порівнянні із 45 % зменшення товщини при температурі 10 °C) (рис. 3.29).

Підвищення температури від 30 і до 60°C призводить до підвищення швидкості седиментації. Імовірно, при 30 °C відбувається або зміна механізму, або зміна чинника, який найбільше впливає на швидкість седиментації.

Можливо висловити гіпотезу, що на швидкість седиментації найбільше впливає швидкість утворення зародків осаду, а також швидкість злипання (коагуляція або агрегація).

Зростання швидкості утворення зародків призводить до зниження швидкості седиментації, тому що розмір первинних часток знижується.

Зростання швидкості коагуляції призводить до зростання швидкості седиментації. При зростанні температури обидва фактори зростають. Імовірно, при температурі до 30 °C основним чинником є швидкість утворення зародків, після 30 °C відбувається заміна основного чинника і починає превалювати вплив швидкості коагуляції.

Аналіз впливу температури синтезу на швидкість седиментації виявив дві аномалії. Для ПШГ, синтезованих при температурі 10 °C і 20 °C (зразки Zn-Al-0.8-8-10 і Zn-Al-0.8-8-20), характерні високі швидкості седиментації – відносна товщина осаду після 30 хвилин відстоювання становила 25 % і 35,7 % відповідно. Збільшення температури синтезу знижують швидкість седиментації – для зразків Zn-Al-0.8-8-40 і Zn-Al-0.8-8-60 (температури синтезу 40 °C і 60 °C) відносна товщина осаду після 30 хвилин становила 58,7 % і 52,6 % відповідно. Імовірно, це пов'язано з тим, що при підвищенні температури синтезу збільшується

швидкість кристалізації, і можливо, частинки, що утворюють, мають менший розмір, що знижує швидкість седиментації. При цьому виявлено аномалії швидкості осадження для температур 30 °C і 50 °C. Для зразка Zn-Al-0.8-8-30 виявлено аномально низьку швидкість седиментації (відносна товщина осаду 77,8 %). При цьому седиментація повністю не завершена через 30 хвилин відстоювання. Для зразка Zn-Al-0.8-8-50 показано, що швидкість седиментації відповідає швидкості седиментації зразків, синтезованих за 10 °C і 20 °C, при цьому практично повна седиментація відбувається в перші 5 хвилин осадження. Найімовірніше, що за температур 30 °C і 50 °C відбувається зміна механізму формування осаду. Це підтверджує висловлену раніше гіпотезу про зміни в механізмі формування за цих температур.

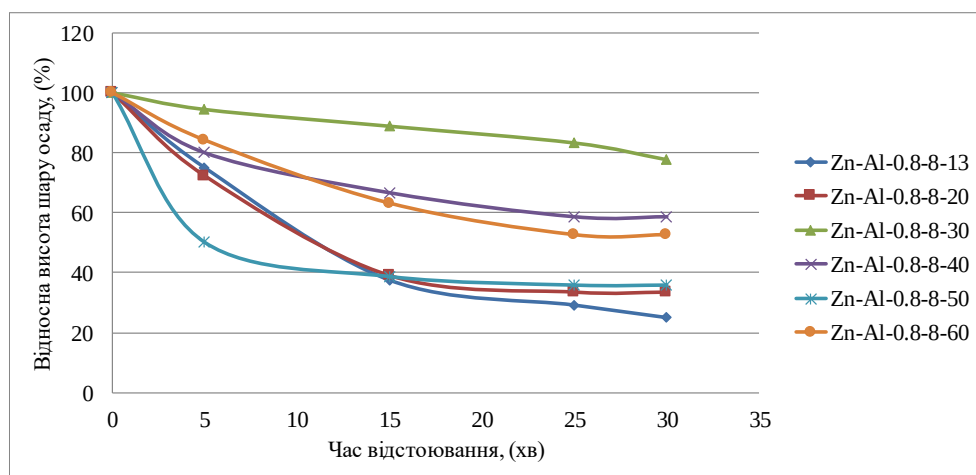


Рисунок 3.29 – Графік відносної висоти шару осаду зразків Zn-Al-нітратних подвійно-шаруватих гідроксидів отриманих при різних температурах.

Дослідження максимального розміру часток при диспергуванні у вазеліновій олії дозволило виявити збільшення максимального розміру часток при підвищенні температури від 10 і до 30°C (при 10°C – 35 мкм, при 30°C – 93 або 110 мкм) (рис. 3.30). При 40°C відбувається різке зниження максимального розміру часток, після якого знову спостерігається зростання. Як було зазначено

вище, імовірно, це пов'язано із зміною ключового фактору, який превалує у процесі утворення ПШГ.

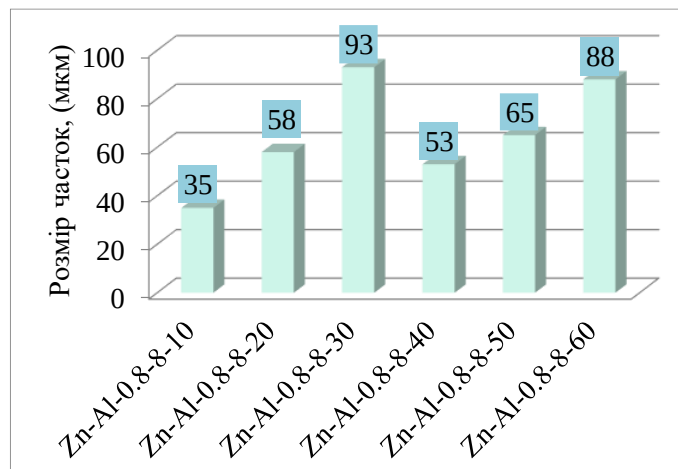


Рисунок 3.30 – Максимальний розмір часток зразків Zn-Al-нітратних подвійно-шаруватих гідроксидів отриманих при різних температурах у вазеліновій олії.

Збільшення температури синтезу призводить до неоднозначного ефекту (рис. 3.31). У загальному вигляді можливо зробити висновок про зниження виходу з 84,43 % (синтез при 10 °C, зразок Zn-Al-0.8-8-10) до 75,92 % (синтез при 60 °C, зразок Zn-Al-0.8-8-60). Однак при цьому значення виходу для зразка Zn-Al-0.8-8-20, що дорівнює 81,62 %, не відповідає цій залежності. Більш коректним видається інший підхід, який полягає у виділенні двох ділянок залежності виходу від температури:

- 1) «10 °C – 20 °C» (зразки Zn-Al-0.8-8-10, Zn-Al-0.8-8-20);
- 2) «30 °C – 40 °C – 50 °C – 60 °C» (зразки Zn-Al-0.8-8-30, Zn-Al-0.8-8-40, Zn-Al-0.8-8-50, Zn-Al-0.8-8-60).

І на першій ділянці залежності, і на другій відбувається зниження виходу. Оскільки раніше ми вивчали вплив температури на кристалічну структуру зразків Zn-Al-NO₃, синтезованих за тих самих умов. Під час аналізу залежності

кристалічності від температури було виявлено такі самі дві ділянки, для яких було визначено збільшення кристалічності при зростанні температури. Ці дані корелюють зі зниженням виходу, тому що збільшення кристалічності веде до зниження кількості кристалізаційної води. Таким чином отримала підтвердження висловлена в гіпотеза, що при температурі 30 °C відбувається зміна механізму утворення зародків або формування первинних аморфних частинок.

Вміст водорозчинних домішок із зростанням температури від 10 до 50 °C також зростає від 3,92 % до 11,19 %, однак при 60 % цей показник падає до 9,12 %.

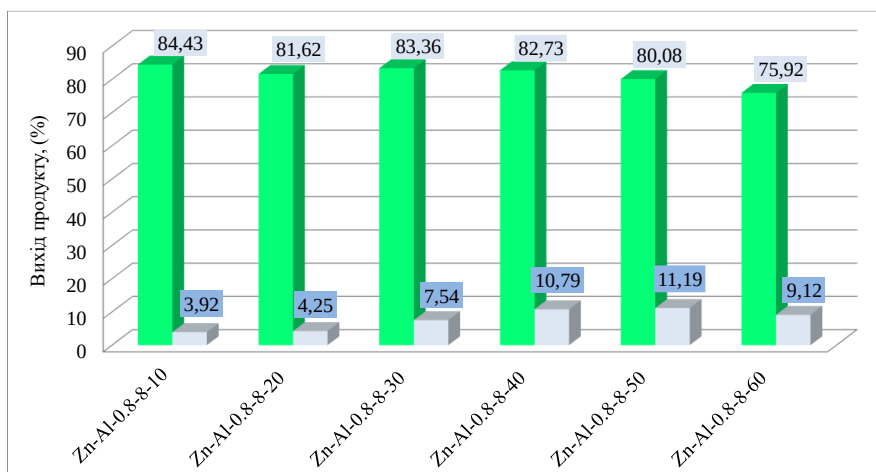


Рисунок 3.31 – Вихід продукту для зразків Zn-Al-нітратних подвійно-шаруватих гідроксидів отриманих при різних температурах: зелений – вихід продукту; білий – вміст водорозчинних домішок.

Розглянуті в цьому розділі результати вивчення властивостей зразків Zn-Al-нітратних ПШГ отриманих при різних умовах синтезу дозволяють зробити наступні висновки і узагальнення [2, 138, 139]:

- рН-метричне титрування показало можливість формування Zn-Al нітратних та хлоридних ПШГ з утворенням подвійних основних солей $\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_{0,2}(\text{OH})_{1,93}(\text{NO}_3)_{0,27}$ та $\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_{0,2}(\text{OH})_{1,33}(\text{Cl})_{0,67}$ відповідно, як

проміжного етапу. Виявлено протікання паралельно як процесу формування первинної аморфної частки Zn-Al подвійно-шаруватого гідроксиду, так і його старіння, тобто кристалізації;

- вивчення фазового складу і кристалічної структури зразків Zn-Al-нітратного подвійно-шаруватого гідроксиду показало, що всі зразки є Zn-Al ПШГ, що характеризуються кристалічною решіткою α -Zn(OH)₂ середньої кристалічності, з домішкою оксидної фази з решіткою ZnO. Визначено, що міжплощинна за основним характеристичним піком (2) коливається в межах 7,45 – 7,67 Å;
- на залежності розміру кристаліта від температури синтезу було виділено три ділянки: 10-20 °C, 30-50 °C і 60 °C, у межах яких збільшення температури призводить до збільшення кристалічності. Висловлено гіпотезу про зміну механізму або кінетики формування ПШГ при температурах 30 °C і 50 °C;
- проведено ретроспективний порівняльний аналіз фазового складу та кристалічної структури зразків Zn-Al-нітратних ПШГ та Zn-Al ПШГ, інтеркальованих триполіфосфат-, тартразин- та Orange Yellow S аніонами (за даними з літературних джерел). Виявлено значний вплив природи аніона на фазовий склад і кристалічну структуру зразків. За використання великих і багатозарядних аніонів відбувається значна адсорбція цих аніонів на зародках осаду та ускладнена інтеркаляція. У результаті це призводить або до формування низьокристалічної структури (для тартразин-інтеркальованого зразка), або до розпаду значної частини ПШГ до оксидної складової (триполіфосфат- та Orange Yellow S-інтеркальовані зразки);
- при збільшенні pH синтезу і швидкості додавання розчинів швидкість седиментації значно зростає. За pH=10 практично повне осадження зразка до 20,8 % від початкової висоти відбувається протягом перших 5 хвилин,

що демонструє, що рН нульового заряду частинок Zn-Al-NO₃ ПШГ близький до 10. При вивченні впливу температури на швидкість седиментації виявлено, що збільшення температури зменшує здатність осаду до осідання. При цьому виявлено аномально слабе осідання – лише до 77,8 % від початкової висоти при температурі синтезу 30 °С та аномально високу при температурі 50 °С – до 35,7 %, що підтверджує гіпотезу про зміну механізму або кінетики формування ПШГ за даних температур;

- дослідження максимального розміру шляхом мікроскопічного аналізу показало зниження максимального розміру часток при підвищенні рН від 118 до 38 мкм. При підвищенні температури від 10 і до 30°C спостерігається збільшення максимального розміру часток з 35 мкм до 110 мкм. При 40°C відбувається різке зниження максимального розміру часто, після якого знову спостерігається зростання;
- Показано, що при збільшенні рН синтезу вихід зростає з 74,68 % до 83,54 %. Збільшення швидкості подачі розчинів знижує вихід із 75,92 % до 69,98 %. На залежності виходу від температури синтезу було виділено дві ділянки: 10-20 °С, 30-60 °С, у межах яких збільшення температури призводить до зниження виходу. Отримані дані підтверджують гіпотезу про зміну механізму або кінетики формування ПШГ за температури 30 °С;
- Виходячи з результатів вивчення зразків Zn-Al нітратних ПШГ, синтезованих при різних умовах, можна зробити висновок, що більш виправданим є використання низьких температур (до 30 °С) з метою попередження розпаду ПШГ до ПШО при синтезі зразків та низької швидкості подачі реагентів з метою покращення виходу готового продукту. Вплив рН на якість отриманих зразків дає причини вважати, що більш

вигідним є синтез при рН від 8 до 10, однак необхідне більш детальне вивчення для окремих інтеркальованих аніонів.

РОЗДІЛ 4

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ СИНТЕЗУ ТА ХАРАКТЕРИСТИК БІОЛОГІЧНО-АКТИВНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ Zn-Al ПШГ, ІНТЕРКАЛЬОВАНИХ СПОЛУКАМИ АКТИВНИХ ГАЛОГЕНІВ

Використання ПШГ є перспективним при розгляді його як наноконтейнеру для спеціальних біологічно-активних аніонів, наприклад лікарських засобів, аніонів-барвників, аніонів для сенсорів, інгібіторів корозії, біологічно активних добавок, харчових добавок тощо.

Вибір компонента для інтеркалювання в міжшаровий простір ПШГ базується на природі речовини. Традиційно використовують інтеркаляти аніонної природи.

Гіпохлорит натрію є сильним та ефективним дезінфікуючим засобом з високою біоцидною дією. Ця речовина виявляє виняткові дезінфікуючі властивості при знищенні бактерій, мікроскопічних грибів та вірусів, проте легко інактивується органічними речовинами. Гіпохлорит натрію являє собою хлор-виділяючий агент, що володіє надзвичайно сильною окислювальною активністю.

Дигідрат дихлорізоціанурату натрію є хімічною речовиною, яка діє на мікроорганізми так само, як і гіпохлорит натрію, вивільняючи вільний доступний хлор. Він ефективний проти широкого спектру бактерій, грибків, водоростей, вірусів та інших мікроорганізмів. Він широко використовується для очищення питної води, стічних вод, води у басейнах та спа-салонах, а також у багатьох промислових системах водопостачання. Як дезінфікуючий засіб він використовується як дезінфікуючий засіб проти інфекційних захворювань.

Сполуки активного бромов за своїми властивостями є близькими аналогами відповідних сполук активного хлору. На рівні із похідними хлору, бромпохідні

вже давно широко використовуються у якості дезінфікуючих засобів з метою запобігання мікробіологічної небезпеки. Ці речовини використовуються як самостійні препарати, що характеризується дещо вищою стабільністю ніж аналоги на основі хлору, так і у синергії з іншими дезінфектантами. Також якщо зв'язаний хлор, після виконання своєї дезінфікуючої функції, повинен бути якнайшвидше видалений із зони обробки, то значна частина бромоводню продовжує свою дезінфікуючу дію і після знищення бактерій, тобто його дію можна вважати частково пролонгованою. Внаслідок цього його витрата, зрештою, нижча, ніж у хлору. [131].

Гіпобромітна кислота і її похідні, зокрема гіпоброміт натрію, наразі використовуються як дезінфектант у харчовій, медичній, сільсько-господарській та інших галузях. Така популярність зумовлена тим, що HOBr має низьку корозійну дію на обладнання і поверхні, а також є сильним окиснювачем і має високу реакційну здатність зі широким спектром біомолекул, включаючи тіоли, тіоефіри, такі як метіонін, групи гему, залізо-сірчані центри, аміни та амінокислоти, що обумовлює високу антимікробну дію, що базується на руйнуванні клітинних оболонок [132].

4.1. Маркування зразків.

За описаною вище методикою було проведено ряд синтезів для отримання матеріалів, інтеркальованих аніонами активного хлору та бромоводню. Принципово було обрано три активних компоненти:

- 1) Аніон гіпохлориту;
- 2) Аніон дихлорізоціанурату.
- 3) Аніон гіпоброміту.

Серії синтезів проводилися при різних рН та температурах з метою визначити вплив умов синтезу на склад отриманих продуктів. Маркування зразків приведено у таблицях 4.1, 4.2 та 4.3.

Таблиця 4.1 – Маркування зразків інтеркальованих аніоном гіпохлориту.

№	Маркування	Склад	Особливості
1	Zn-Al-NaOCl-8-20	$Zn_{0,8}Al_{0,2}(OH)_2(OCl)_{0,2} \cdot 0,66H_2O$	pH=8, T=20°C
2	Zn-Al-NaOCl-8-40	$Zn_{0,8}Al_{0,2}(OH)_2(OCl)_{0,2} \cdot 0,66H_2O$	pH=8, T=40°C
3	Zn-Al-NaOCl-10-20	$Zn_{0,8}Al_{0,2}(OH)_2(OCl)_{0,2} \cdot 0,66H_2O$	pH=10, T=20°C
4	Zn-Al-NaOCl-10-40	$Zn_{0,8}Al_{0,2}(OH)_2(OCl)_{0,2} \cdot 0,66H_2O$	pH=10, T=40°C

Таблиця 4.2 – Маркування зразків інтеркальованих аніоном дихлоізоціанурату.

№	Маркування	Склад	Особливості
1	Zn-Al-DCl-8-15	$Zn_{0,8}Al_{0,2}(OH)_2(C_3Cl_2N_3O_3)_{0,2} \cdot 0,66H_2O$	pH=8, T=15°C
2	Zn-Al-DCl-8-35	$Zn_{0,8}Al_{0,2}(OH)_2(C_3Cl_2N_3O_3)_{0,2} \cdot 0,66H_2O$	pH=8, T=35°C
3	Zn-Al-DCl-10-15	$Zn_{0,8}Al_{0,2}(OH)_2(C_3Cl_2N_3O_3)_{0,2} \cdot 0,66H_2O$	pH=10, T=15°C
4	Zn-Al-DCl-10-35	$Zn_{0,8}Al_{0,2}(OH)_2(C_3Cl_2N_3O_3)_{0,2} \cdot 0,66H_2O$	pH=10, T=35°C

Таблиця 4.3 – Маркування зразків інтеркальованих аніоном гіпоброміту.

№	Маркування	Склад	Особливості
1	Zn-Al-NaOBr-8-25	$Zn_{0,8}Al_{0,2}(OH)_2(OBr)_{0,2} \cdot 0,66H_2O$	pH=8, T=25°C
2	Zn-Al-NaOBr-8-40	$Zn_{0,8}Al_{0,2}(OH)_2(OBr)_{0,2} \cdot 0,66H_2O$	pH=8, T=40°C
3	Zn-Al-NaOBr-10-25	$Zn_{0,8}Al_{0,2}(OH)_2(OBr)_{0,2} \cdot 0,66H_2O$	pH=10, T=25°C
4	Zn-Al-NaOBr-10-40	$Zn_{0,8}Al_{0,2}(OH)_2(OBr)_{0,2} \cdot 0,66H_2O$	pH=10, T=40°C

4.2. Характеристики ПШГ інтеркальованих аніоном гіпохлориту.

Для вихідних зразків на всіх дифрактограмах присутні піки α $\text{Zn}(\text{OH})_2$ та піки ZnO . Гідроксидна фаза є Zn-Al ПШГ який має кристалічну структуру α -модифікації $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Оксидна фаза може бути як чистим оксидом так і ПШО (подвійно-шаруватим оксидом) Zn та Al (рис. 4.1, 4.2, 4.3, 4.4).

Характеристичним піком Zn-Al ПШГ є пік при $2\theta=13-13,1^\circ$. Характеристичним піком оксидної фази є пік при $2\theta=40-40,5^\circ$.

Зразок Zn-Al-NaOCl-8-20 демонструє відносно слабкий перший пік при $2\theta=13-13,1^\circ$ і характеризується більшою рентгеноаморфністю ніж інші зразки (рис. 4.1). Пік оксидної фази присутній, однак він не має форми триплету, характерної для чистого оксиду цинку (рис. 3.6), що може вказувати на приналежність цього піку до ПШО.

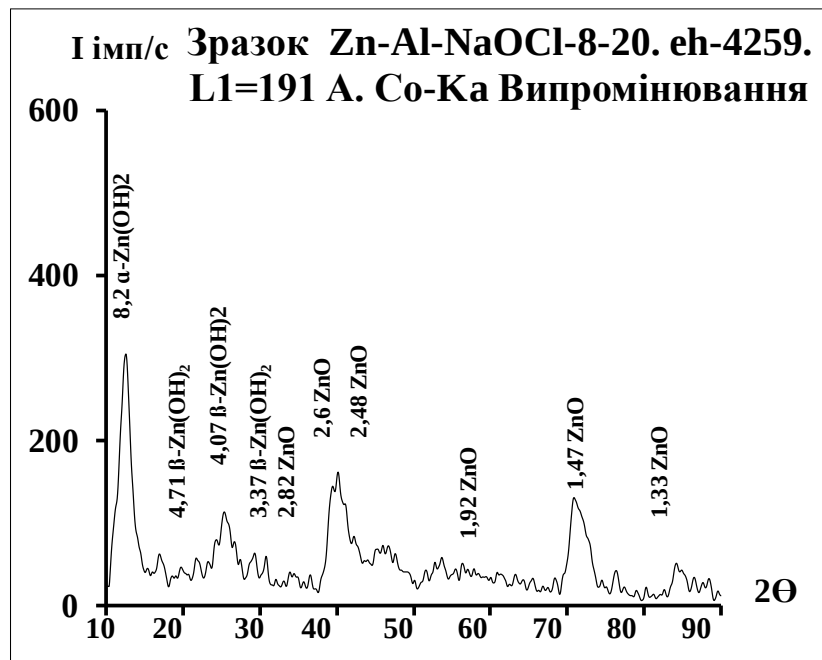


Рисунок 4.1 – Дифрактограма зразку Zn-Al-NaOCl-8-20 .

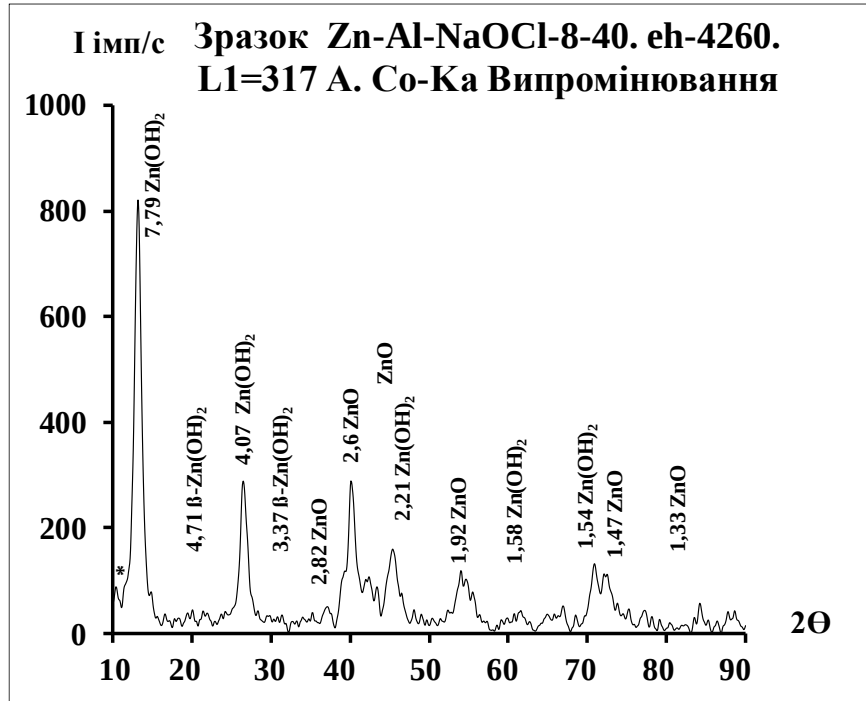


Рисунок 4.2 – Дифрактограма зразку Zn-Al-NaOCl-8-40.

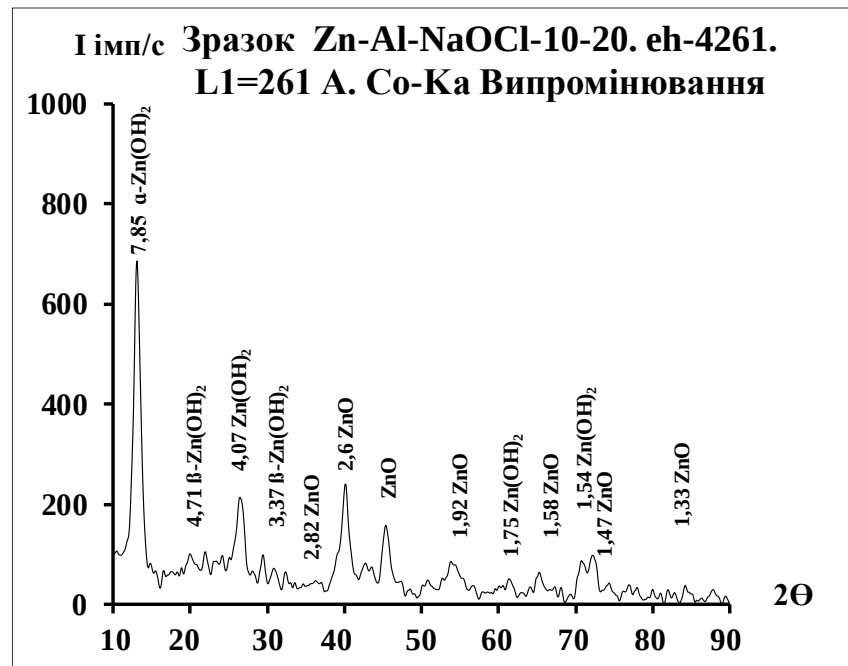


Рисунок 4.3 – Дифрактограма зразку Zn-Al-NaOCl-10-20.

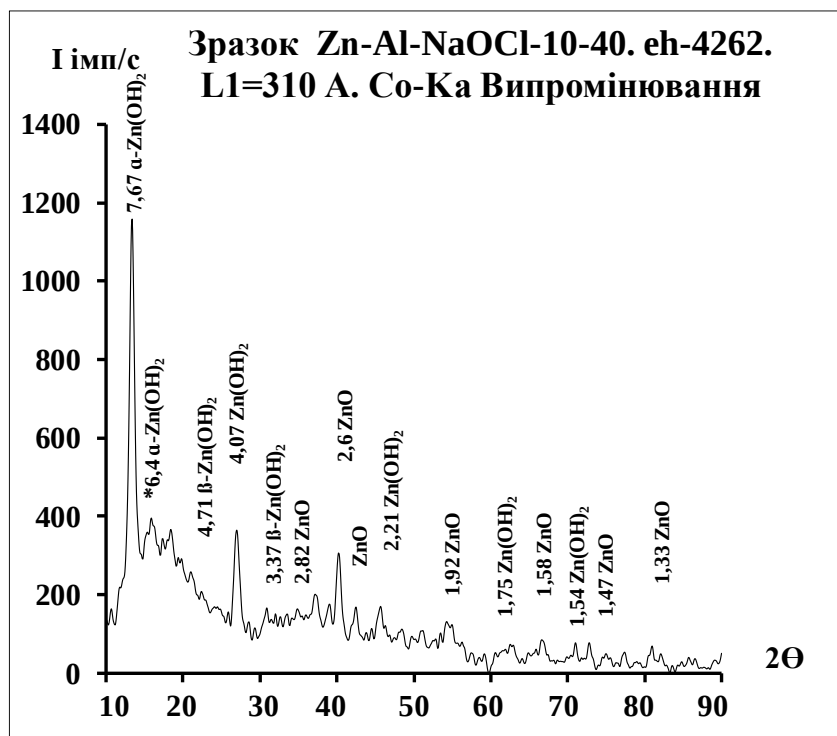


Рисунок 4.4 – Дифрактограма зразку Zn-Al-NaOCl-10-40.

Зразок Zn-Al-NaOCl-8-40 демонструє явні піки, що відповідають α -модифікації Zn(OH)_2 , які також можуть характеризувати і структуру Zn-Al ПШГ (рис. 4.2). Присутній чіткий характеристичний пік $2\theta=27^\circ$, що також характерний для зразку Zn-Al-0.8-8-40 (рис. 3.24). Також порівнюючи дифрактограми зразків Zn-Al-NaOCl-8-40 та Zn-Al-0.8-8-40 варто відмітити схожість форми оксидних піків при $2\theta=40-45^\circ$, що не мають форми очевидного триплету, але натомість мають два чітких піки, що відсутні для зразків Zn-Al-NaOCl-8-20 та Zn-Al-NaOCl-10-40.

Для зразку Zn-Al-NaOCl-10-20 характерна більша чіткість характеристичних піків ніж для Zn-Al-NaOCl-8-20 (рис. 4.3). Також відсутнє рентгено-аморфне гало, характерне для Zn-Al-NaOCl-10-40. Зразку Zn-Al-NaOCl-10-40 спостерігається: рентгено-аморфне гало при $2\theta=11,6-24,9^\circ$ (рис. 4.4), яке, слід зазначити, відсутнє на зразках-аналогах нітрат-інтеркальованих ПШГ, таких як зразки Zn-Al-0,8-10-60 (рис 3.10) та Zn-Al-0.8-8-40 (рис. 3.24).

Розмитий пік цього гало знаходиться близько 2θ 16-18,0°. Імовірно це гало вказує на наявність рентгено-аморфної частково дегідратованої ПШГ фази. Оксидна фаза імовірно формується під час термічного розпаду при синтезі ПШГ або при просушуванні.

Вивчення міжплощинної відстані та відносних інтенсивностей за характеристичними піками площини (003) для кристалів одержаних зразків показало, що для усіх зразків присутній високо інтенсивний (на рівні 99 %) основний характеристичний пік 2 (рис. 4.5). Найбільшою міжплощинною відстанню за цим піком характеризується зразок Zn-Al-NaOCl-8-20 – 8,22 Å, що може вказувати як на високий вміст кристалічної води, так і на значну інтеркаляцію біологічно-активного аніону. Слід відзначити вплив температури на міжплощинну відстань за піком 2, помітно, що ріст температури призводить до зниження цього показника. Таким чином міжплощинна відстань знизилася з 8,22 Å до 7,79 Å для Zn-Al-NaOCl-8-20 та Zn-Al-NaOCl-8-40 відповідно, а також з 7,85 Å до 7,67 Å. Це вказує утворення більш дегідратованого осаду. Це підтверджує наявність піку 3 у зразка Zn-Al-NaOCl-10-40, що вказує на наявність фази із сильно зниженою міжплощинною відстанню (6,47 Å). Також можна висловити припущення, що зразок Zn-Al-NaOCl-10-40 має у своєму міжшаровому просторі нітрат-аніони, замість гіпохлориту, оскільки міжплощинна відстань на рівні 7,67 Å характерна саме для нього.

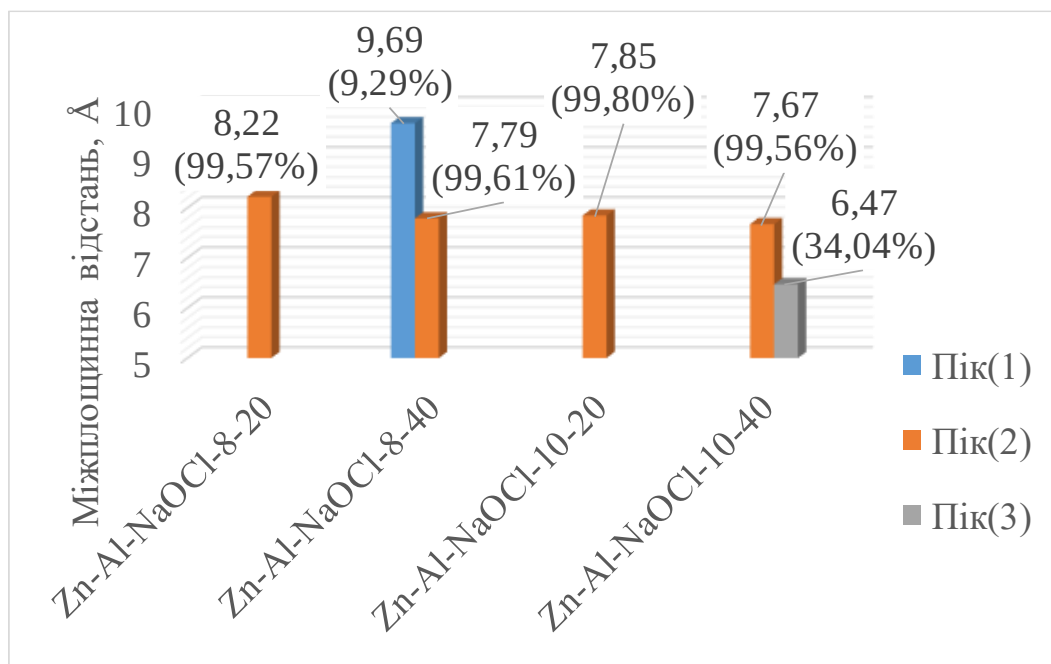


Рисунок 4.5 – Міжплщинна відстань та відносні інтенсивності за характеристичними піками площини (003) для кристалів зразків ПШГ інтеркальованих аніоном гіпохлориту.

Вивчення розмірів кристалітів отриманих зразків показало, що збільшення температури та рН призводить до збільшення кристалічності ПШГ компонентів (рис. 4.6). Зразок Zn-Al-NOCl-8-20 має порівняно низьку кристалічність, лише 191 Å, натомість інші зразки характеризуються середньою кристалічністю.

Результати вивчення кристалічності частково протирічать результатам для зразків нітрат-інтеркальованих ПШГ, для яких залежність від температури не була чітко вираженою і зразок отриманий при температурі 20 °C мав вищу кристалічність ніж зразок отриманий при температурі 40 °C (рис. 4.23), що може свідчити про вплив інтеркальованого аніону на кристалічність подвійно-шаруватого гідроксиду. Натомість тенденція до впливу рН, зростання якого призводить до зростання розмірів кристаліту, корелює із даними отриманими для Zn-Al нітратних ПШГ (рис 3.12).

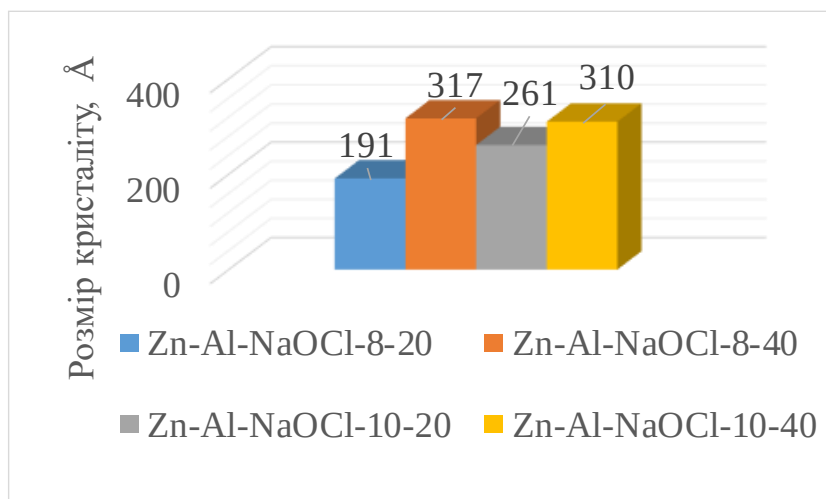


Рисунок 4.6 – Розміри кристаліта для площини (003), розраховані за дифрактограмами зразків ПШГ інтеркальованих аніоном гіпохлориту.

З метою визначення зручності процесу отримання зразків Zn-Al ПШГ, інтеркальованих аніоном гіпохлориту, та визначення оптимальних умов синтезу, було проведено візуальні спостереження за кожним експериментом. Результати візуальних спостережень винесено у таблицю 4.4. Згідно із візуальними спостереженнями у процесі синтезу помітне розкладання хлору для усіх зразків крім Zn-Al-NaOCl-8-40. Найбільше розкладання помічено для зразку Zn-Al-NaOCl-10-20, що говорить про низьку стабільність гіпохлориту натрію при цих умовах. Найвищою швидкістю фільтрування відзначається зразок Zn-Al-NaOCl-8-20, що у купі із слабкою седиментацією може вказувати на ексфоліацію.

За результатами візуальних спостережень найбільш зручним для одержання можна вважати зразок Zn-Al-NaOCl-10-20, оскільки при ньому відсутнє значне розкладання гіпохлориту натрію а також стабільний pH, однак порівняно низька швидкість фільтрування може вказувати на значну гідрофільність осаду і складність його відмивання від водорозчинних домішок.

Таблиця 4.4. – Візуальні спостереження за перебігом синтезів зразків Zn-Al ПШГ, інтеркальованих аніоном гіпохлориту.

№	Зразок	Візуальні спостереження
1	Zn-Al-NaOCl-8-20	Поступове помутніння розчину. Осад легко переміщувався. рН не стабільний, але легко регулювався. Присутній слабкий запах хлору. Дуже висока швидкість фільтрування.
2	Zn-Al-NaOCl-8-40	рН стабільний. Утворений осад важко перемішувався. Запах хлору відсутній. Швидкість фільтрування – посередня.
3	Zn-Al-NaOCl-10-20	Розчин поступово мутнішав. рН нестабільний і важко піддавався коригуванню. Присутній різкий запах хлору. Швидкість фільтрування – посередня.
4	Zn-Al-NaOCl-10-40	рН відносно стабільний. Присутній легкий запах хлору. Дуже повільне фільтрування.

Як показує дослідження седиментаційних властивостей отриманих осадів, збільшення температури синтезу призводить до кращого осідання часток осаду у реакційній суміші. Таким чином, зразки синтезовані при 20 С седиментують дуже повільно і після 30 хвилин відстоювання висота шару осаду зменшилася лише до 94 % від початкової висоти. Подібна поведінка вказує на протікання процесу ексфоціації, тобто розшарування часток ПШГ на наночастинки, які в подальшому не седиментують довгий час (рис. 4.7).

Натомість зразки синтезовані при 40 С седиментують активніше, також є підстави припустити, що підвищення рН, при підвищеній температури також впливає на прискорення осідання часток. На це вказує значне зниження кінцевої

відносної висоти шару осаду, що для зразку Zn-Al-NaOCl-8-40 складає 75 %, а для Zn-Al-NaOCl-10-40 – лише 23 %.

Теорія про протікання процесу ексфоліації при нижчих рН та температурах також вказує і висока швидкість фільтрування таких зразків. Причому умови синтезу зразка Zn-Al-NaOCl-8-40, вірогідно, призвели до часткової ексфоліації, а для зразка Zn-Al-NaOCl-10-40 це явище взагалі не було зафіксовано, натомість при його фільтруванні відбувалося самоущільнення осаду, що призвело до значного зниження швидкості фільтрування.

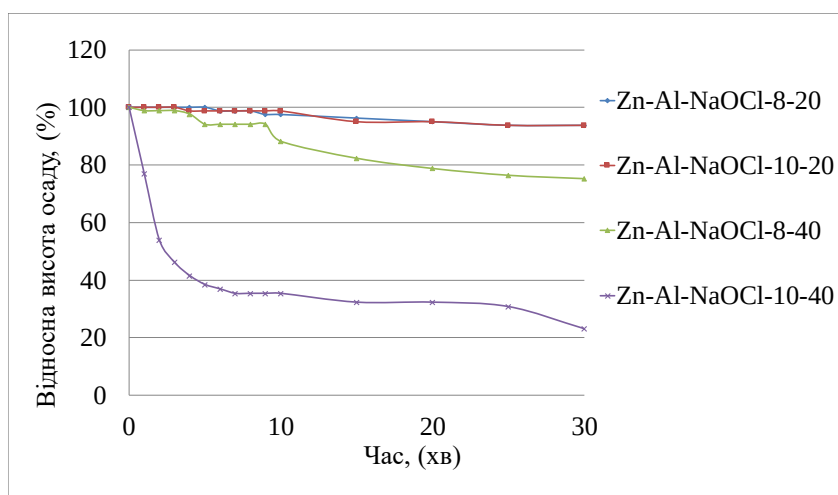
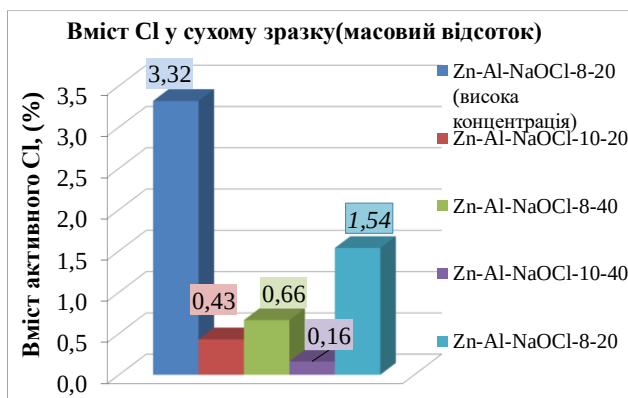
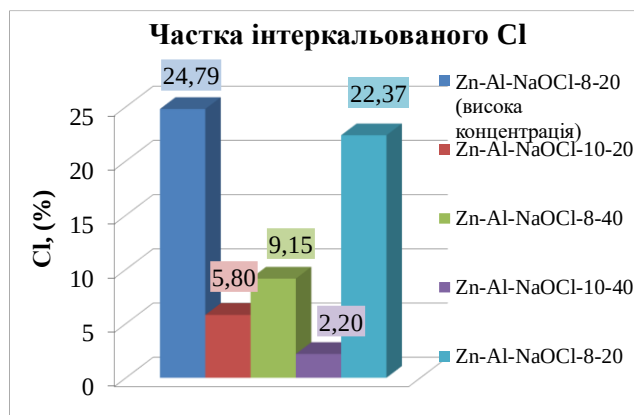


Рисунок 4.7 – Відносна товщина шару осаду для відстоювання зразків Zn-Al-гіпохлоритних подвійно-шаруватих гідроксидів.

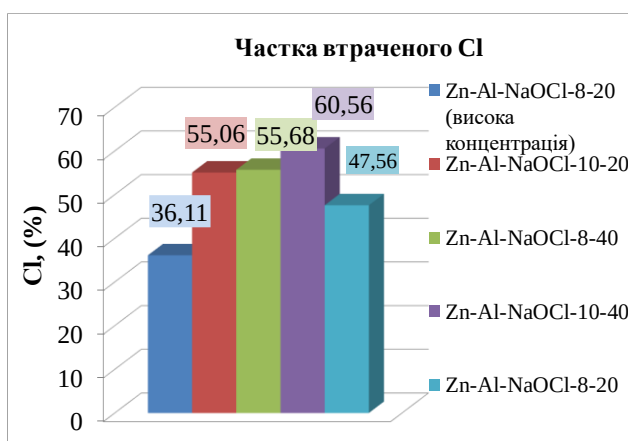
Вивчення вмісту активного хлору проводилося як у сухих зразках, так і у всіх потоках при синтезі. При синтезі при використанні стехіометричної кількості гіпохлориту, вміст активного хлору склав 0,16-1,54 % (рис. 4.8, а). З метою покращення результатів було проведено додатковий синтез зразку з найвищим вмістом інтеркальованої активної речовини, а саме Zn-Al-NaOCl-8-20.



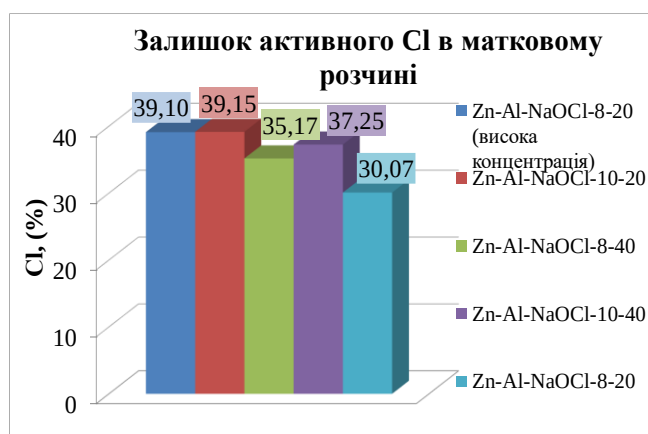
а



б



в



г

Рисунок 4.8. –Вивчення вмісту активного хлору, де: а – вміст активного хлору у сухому зразку; б – частка інтеркальованого активного хлору від загальної кількості введеного; в – частка втраченого активного хлору у ході синтезу; г – залишок активного хлору у матковому розчині після проходження синтезу.

Слід зазначити, що синтез Zn-Al-NaOCl-8-20 (висока концентрація) проводили при надлишку NaOCl відносно до стехіометрії у два рази. Це було обґрунтовано раніше виявленим процесом ексфоліації, причиною якого міг слугувати гіпохлорит-аніон як окисник. Завдяки цьому процент інтеркальованого активного хлору для зразку Zn-Al-NaOCl-8-20 є найбільшим і дорівнює 22,37 % та 24,79 % для Zn-Al-NaOCl-8-20 (висока концентрація) (рис. 4.8, б).

Частка втраченого активного Cl в усіх зразках близька та знаходиться в діапазоні від 47,56 % до 60,56 %, однак у зразка Zn-Al-NaOCl-8-20 (висока концентрація) цей показник значно знижений і складає 36,11 % (рис. 4.8, в), що може вказувати на певну стабілізацію інтеркальованого аніону при підвищеній концентрації його у реакційному середовищі.

В матковому розчині значення залишкового активного хлору для всіх зразків досить близькі і складають 30,07-39,15 % (рис. 4.8, г).

Зберігання протягом тривалого часу може призвести до втрат діючої речовини у продукті. Було визначено залишковий вміст активного хлору після семи місяців зберігання відносно вмісту одразу після синтезу (рис. 4.9). Зразки синтезовані при 20 °C мають високий відсоток збереженого активного хлору дорівнює 84,78 % для Zn-Al-NaOCl-8-20 та 81,42 % Zn-Al-NaOCl-10-20 від початкового вмісту, що визначає їх як перспективні продукти.

Зразки синтезовані при 40 °C демонструють нижчу здатність до зберігання, залишковий вміст активного хлору у Zn-Al-NaOCl-10-40 складає лише 2,06 % від початкового значення. Причинами слабкої здатності до зберігання може бути неупорядкованість структури синтезованого ПШГ, що призводить до її нестабільності, погане промивання від водорозчинних солей, що своєю присутністю можуть ініціювати часткове вивільнення активної речовини.

Вивчення виходу продукту показало, що усі зразки демонструють високий вихід, від 80 %. Найвищим виходом характеризуються зразки Zn-Al-NaOCl-8-20 – 89,55 % та Zn-Al-NaOCl-8-20 (C) (Zn-Al-NaOCl-8-20 (висока концентрація)) – 91,23 % (рис. 4.10).

За результатами вивчення виходу зразків можна зробити висновок, що підвищення температури синтезу від 20 °C до 40 °C веде до незначного зниження виходу продукту, так при рН вихід впав з 89,55 % до 80,60 % та при рН 10 – з 84,06 % до 81,80 %. Також підвищення концентрації інтеркальованої речовини у

реакційному середовищі веде до підвищення виходу з 89,55 % до 91,23 %. Причинами підвищення виходу може слугувати більш повне осадження металів цинку та алюмінію.

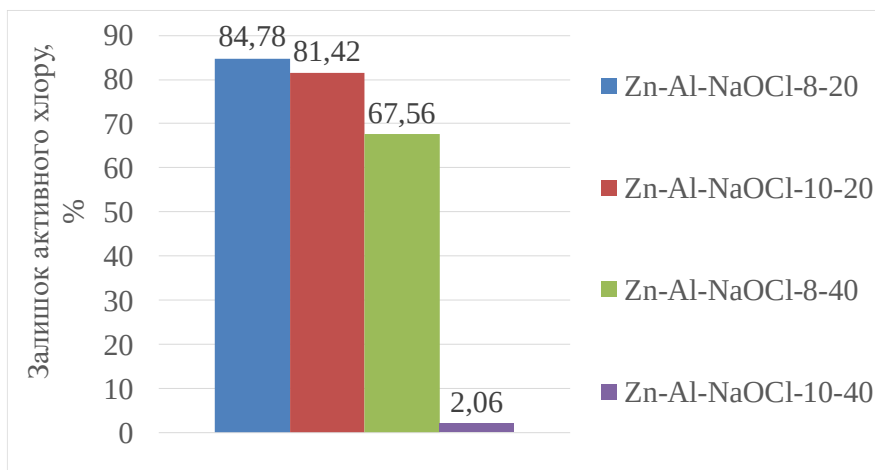


Рисунок 4.9 – Залишок активного хлору після зберігання протягом семи місяців.

Розглядаючи вміст водорозчинних солей, як характеристику, що демонструє гідрофільність осаду і схильність його захоплювати у себе більші об'єми маткового розчину, слід звернути увагу на дуже високий вміст водорозчинних домішок, характерний для зразків отриманих при температурі 20 °C, що сягає більше ніж 50 % від очікуваної теоретичної загальної маси готового продукту і складає 80,16 % для Zn-Al-NaOCl-8-20 (C), 56,72 % для Zn-Al-NaOCl-8-20. Та 58,64 % для Zn-Al-NaOCl-10-20. Таким чином можна зробити висновок, що підвищення концентрації аніонів гіпохлориту у реакційному середовищі веде до різкого збільшення вмісту водорозчинних солей у складі непромитого продукту. Також слід зазначити, що підвищення рН навпаки, веде до незначного їх зниження вмісту водорозчинних солей.

Причинами захоплення такої великої кількості маткового розчину у структуру ПШГ може слугувати дуже висока швидкість формування осаду, а

також розрив шарів ПШГ, явище ексfolіації) під дією надлишку аніонів гіпохлориту, що діє як окисник.

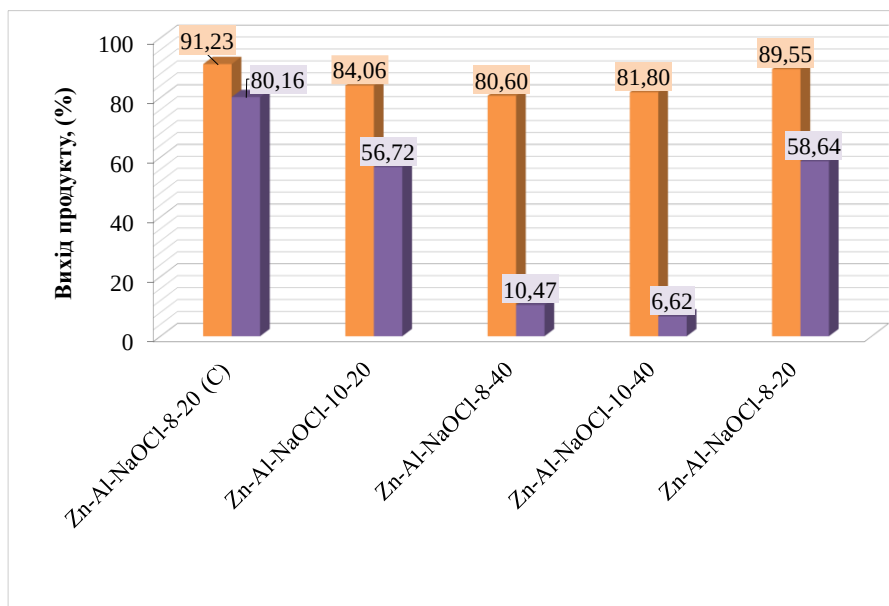


Рисунок 4.10 – Вихід ПШГ інтеркальованих аніоном гіпохлориту: помаранчевий – вихід продукту після промивання; синій – вміст відмитих водорозчинних домішок.

4.3. Характеристики ПШГ інтеркальованих аніоном дихлорізоціанурату.

Для порівняння із одержаними зразками Zn-Al ПШГ інтеркальованих аніоном дихлорізоціанурату було додатково проаналізовано зразки нітрат інтеркальованих ПШГ, синтезовані при близьких умовах.

Рентгенівські дифракційні профілі зразків ПШГ інтеркальованих аніоном нітрату, ZnAl-NO₃-8-15 (ZnAl-CO₃/8-15) і ZnAl-NO₃-8-35 (ZnAl-CO₃/8-35), утворені інтенсивними піками, які відповідають рисунку 4.11, що відповідає структурі Zn-Al ПШГ, яка належить до гексагональної системи, R-3m [137]. Профіль зразка ZnAl-CO₃/8-15 містить додаткові низькоінтенсивні відбиття від ймовірного подвійно-шаруватого гідроксиду (рис. 4.11) та інших невідомих

фаз, які можуть бути проміжними, що зберігаються при 10 °С, на відміну від ZnAl-CO₃/8-35 з переважаючим одиночним профілем, що вказує на те, що вища температура (30 °С) сприяла утворенню більш стабільної фази.

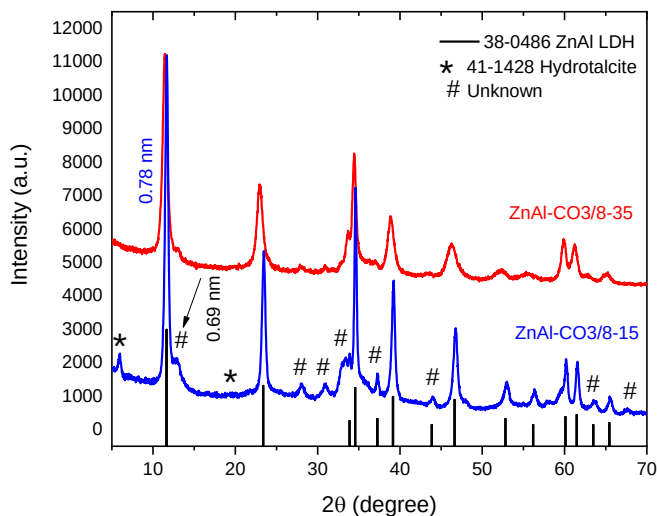


Рисунок 4.11 – Результати рентгенфазового аналізу зразків Zn-Al ПШГ, інтеркальованих аніоном карбонату/нітрату.

Співвідношення Zn:Al є визначальним для формування структури ПШГ в Zn-вмісних зразках, однофазні структури утворюються з максимальним значенням 3:1, а співвідношення, використане в нашому синтезі, є значно більшим (4:1), з подальшим утворенням побічних фаз при 10 °С.

Ще однією особливістю на рентгенограмах є головне відбиття, що відповідає базальній відстані 0,79 нм в обох зразках, це значення є низьким і спостерігається скоріше в ПШГ інтеркальованих аніоном CO₃²⁻ [138]. Відомо, що карбонат-інтеркальовані ПШГ мають міжплощинну відстань за площиною (003) дорівнює 0,70 нм, тоді як нітрат-інтеркальовані характеризуються значенням 0,80 нм. Нещодавні дослідження довели, що низький вміст нітратів у ПШГ призводить до базальної відстані 0,75 нм, яка збільшується до 0,84 нм зі збільшенням вмісту нітратів, що модулюється співвідношенням

M^{2+}/M^{3+} [139]. Тоді базальна відстань у $ZnAl-NO_3/8-10$ і $ZnAl-NO_3/8-35$ свідчить про наявність карбонату в міжшаровому просторі, що міг з'явитися у зв'язку з карбонізацією лугу, використаного при синтезі.

Не дивлячись на значні відмінності у показниках кривих рентгенофазового аналізу, ІЧ-спектри обох зразків мають однаковий профіль, отриманий від монокристалічного мінералу гідротальциту, зі смугами $M-O$ і $M-O-M$ нижче 550 cm^{-1} , $M-OH$ між $720-660\text{ cm}^{-1}$, коливальними модами у воді при 1630 і 2900 cm^{-1} і $O-H$, що тягнеться від шару гідроксиду і води [140]. Важливою смугою для цього дослідження є плече при 935 cm^{-1} в $ZnAl-NO_3/8-10$, яке є близьким до діапазону $920-910\text{ cm}^{-1}$, зареєстрованого для розтягування $Al-OH/Al-O$ [141, 142, 143], що свідчить про більший вміст молекул $Al-OH/Al-O$, які належать до інших міnorних фаз, виявлених в рентгенограмі (рис. 4.12).

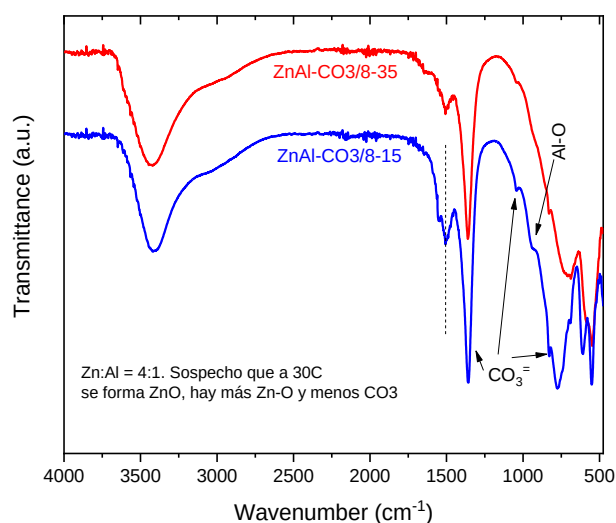


Рисунок 4.12 – Результати ІЧ-спектрального аналізу зразків $Zn-Al$ ПШГ, інтеркальованих аніоном карбонату/нітрату.

Спільне осадження ПШГ у присутності аніону дихлорізоціанурату дає ширші відбиття через зниження якості кристалів, що вказує на більш аморфну структуру ПШГ, а також два базальні відбиття, одне з $d=0,78\text{ nm}$, яке є

ексклюзивним для Zn-Al-DCI-10-15 і пов'язане з присутністю карбонату, а інше з $d=1,1$ нм в решті зразків, що узгоджується з міжшаровим простором, який розподіляє аніон дихлорізоціанурату (рис. 4.13). За винятком зразку синтезованому при рН 8 та температурі 10 °С, продукти частково інтеркалюють з аніонами дихлорізоціанурату, даючи широкі відбиття і низькі інтенсивності в базальному відбитті в порівнянні з інтенсивністю площин (223) і (226) між 2 θ 59 і 61. Фактично, ці останні відбиття зберігають інтенсивність і вона є постійною у всіх зразках, що свідчить про однаковий розмір вздовж напрямків а, b, тоді низька інтенсивність у базальному відбитті вказує на укладання невеликої кількості шарів.

Оскільки відбиття, тобто міжплощинна відстань характеризується значенням 1,10 нм (11 Å) спостерігається в обох зразках при рН 8, то цей рН підходить для інтеркаляції, тоді як збільшення рН до 10 призводить до утворення інтеркальованої сполуки лише при 35 °С. Також слід зазначити значне збільшення міжплощинної відстані порівняно із іншими зразками, інтеркальованими біологічно-активними аніонами. Таким чином для ПШГ інтеркальованих гіпохлоритом найбільшим значенням є 8,22 Å, гіпобромітом 7,91 Å (значення за піком (1) не враховані у зв'язку з їх низькою інтенсивністю). Вірогідно, причинами розширення міжплощинної відстані є саме входження об'ємної молекули дихлорізоціанурату і зміна визначного фактору, що впливає на цей розмір. Висловлено припущення, що для цієї групи синтезованих зразків у разі входження саме молекула інтеркальованого аніону визначає міжплощинну відстань, у той час як для сполук інтеркальованих порівняно малими неорганічними аніонами вирішальною є кількість кристалічної води.

Щодо температури, то інтеркаляція є сприятливою при 35 °С при обох значеннях рН. Ймовірно, вища температура покращує рух аніонів дихлорізоціанурату через міжшаровий простір.

ІЧ-спектри Zn-Al ПШГ інтеркальованих аніоном дихлорізоціанурату складаються з двох профілів, один з яких є типовим для ПШГ, як описано для ZnAl-NO₃/8-15 і ZnAl-NO₃/8-35, і цей профіль є індикаційним для зразка Zn-Al-DCI-10-15, який не є інтеркальованим (рис. 4.14).

Решта зразків мають смуги для дихлорізоціанурату, що узгоджується з високим вмістом біологічно-активних аніонів внаслідок інтеркаляції. Найбільш інтенсивні смуги належать до режимів розтягування C=O (1740 см⁻¹) і C-N (1350 см⁻¹) [143, 144], а також одна смуга при 700 см⁻¹ спостерігається в Zn-Al-DCI-8-35, описана для N-Cl [145], що свідчить про те, що аніон дихлорізоціанурату в цьому зразку не деградує.

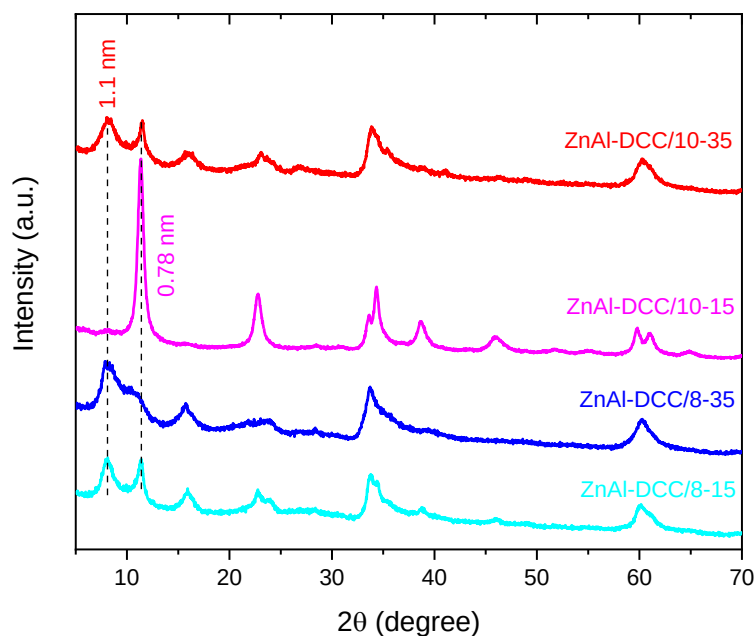


Рисунок 4.13 – Результати рентгенфазового аналізу зразків Zn-Al ПШГ, інтеркальованих аніоном дихлорізоціанурату.

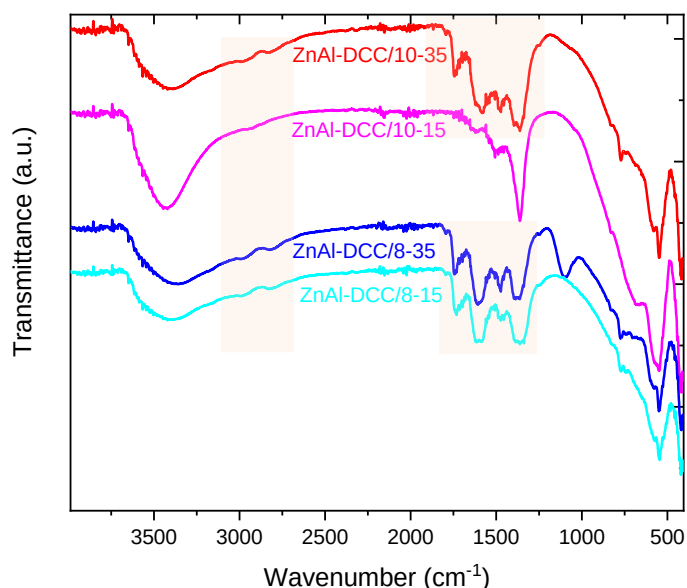


Рисунок 4.14 – Результати ІЧ-спектрального аналізу зразків Zn-Al ПШГ, інтеркальованих аніоном дихлорізоціанурату.

Візуальні спостереження за перебігом синтезів було занотовано і винесено у таблицю 4.5. У ході спостереження помічена деградація дихлорізоціанурату з виділенням хлору під час одержання зразків при температурі 35 °С. Спостерігається дуже суттєву зменшення об'єму осаду під час просушування, що на надвисокий вміст маткового розчину у закритокомірчастій макро структурі ПШГ, що може позитивно впливати на ступінь входження активного аніону. Зразок Zn-Al-DCl-8-15 характеризується виском внутрішнім напруженням сухого осаду, що демонструє слабку еластичність осаду, що дав сильну усадку при просушування. Вірогідно структура цього зразку була найбільш гідрофільною.

При синтезі зразків Zn-Al-DCl-8-35 та Zn-Al-DCl-10-35 було зафіксовано явище ексfolіації, що супроводжувалося коливаннями висоти шару осаду при седиментації. Вірогідно у матковому розчині дихлорізоціанурат може виділяти

гіпохлорит, що відновлюючись до хлориду, викликає розрив зв'язків між шарами.

Таблиця 4.5 – Візуальні спостереження за перебігом синтезів зразків Zn-Al ПШГ, інтеркальованих аніоном дихлорізоціанурату.

№	Зразок	Візуальні спостереження
1	Zn-Al-DCl-8-15	pH стабільний, але тяжів до більш низьких значень. Відносно повільне фільтрування. Висушений зразок сильно зменшився у розмірі і легко подрібнювався.
2	Zn-Al-DCl-8-35	pH стабільний. Був відчутний сильний запах хлору. При відстоюванні осад спливав і осідав знову, можливе явище ексфоліації. Висушений осад мав високий рівень внутрішньої напруги і «вибухав» сам по собі.
3	Zn-Al-DCl-10-15	pH нестабільний і важко піддавався регулюванню. Після просушування зразок сильно зменшився у розмірі. Перетирався відносно важко.
4	Zn-Al-DCl-10-35	pH нестабільний, але легко регулювався. При седиментації осад демонстрував поведінку схожу із зразком Zn-Al-DCl-8-35. Над розчином була наявна піна, що може свідчити про виділення газу. Наявний слабкий запах хлору.

Аналіз вивчення впливу pH на процес седиментації зразків (рис. 4.15) показав, що підвищення pH синтезу призводить до певного прискорення седиментації: відносна товщина шару через 30 хв знижується з 75,4 % (pH=8,

15 °C) до 65,2 % (pH=10, 15 °C), для вищої температури ця тенденція впливу pH стає не такою очевидною. При цьому помітно, що при синтезі з pH=8 швидкість седиментації досить рівномірна і практично не змінюється з часом. У той же час як при синтезі з pH=10 седиментація має нелінійний характер, деякі точки вибиваються із загальної тенденції. Це пов'язано з мікровибухами в товщі осаду, що спостерігалися під час відстоювання і заново збільшували товщину шару. Таке явище може бути зумовлене побічними процесами, що протікали паралельно зі старінням ПШГ у товщі осаду або в матковому розчині, захопленому у структуру ПШГ.

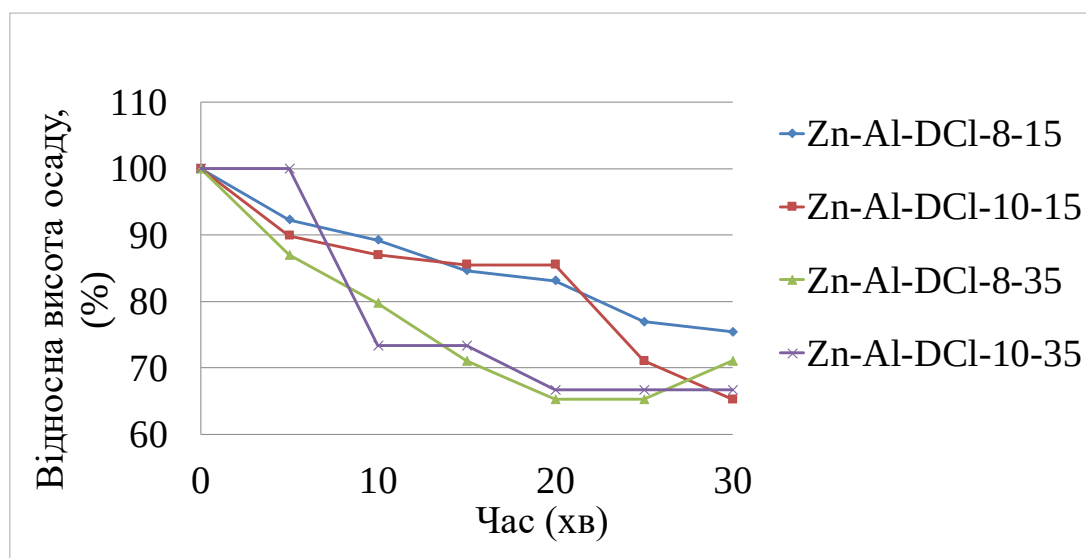


Рисунок 4.15 – Відносна товщина шару осаду.

Підвищення температури синтезу (до 35 °C) прискорює процес седиментації і призводить до того, що вже на 20 хвилин осад практично повністю осідає. Це може бути пов'язано з підвищенням швидкості нуклеації та укрупненням осаду.

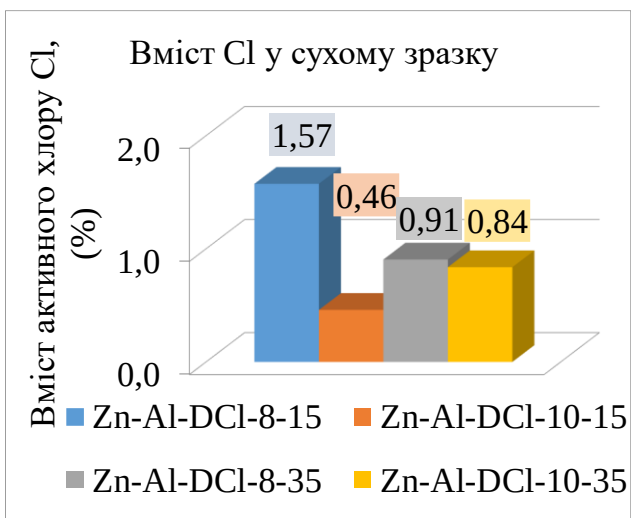
Крім того, слід зазначити, що загальна картина показує, що всі зразки осідають досить незначно – максимум до 66,7 %, порівняно з 25 %-36 % для нітратних Zn-Al ПШГ (рис. 3.17). Це може вказувати на особливості структури

отриманих осадів: розвинену поверхню утворених аморфних первинних частинок, що формуються, високе насичення закрито-комірчастої структури ПШГ маточним розчином, що призводить до збільшення його об'єму.

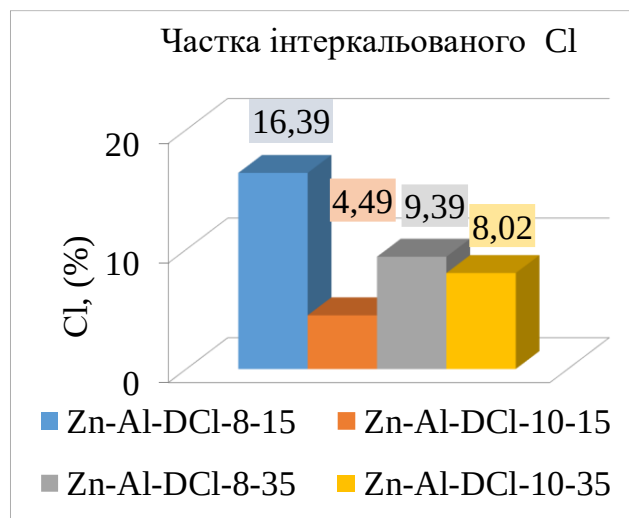
Вивчення вмісту активного хлору проводилося як у сухих зразках, так і у всіх потоках при синтезі. Було виявлено (рис. 4.15, а), що вміст активного хлору в синтезованих зразках ПШГ падає з ростом температури у випадку синтезів при $\text{pH}=8$, але при цьому, для синтезів за $\text{pH}=10$ з ростом температури вміст збільшується. Найбільший вміст активного хлору демонструє зразок Zn-Al-DCI-8-15, а саме 1,57 % масових, таким чином частка інтеркальованого активного хлору (рис. 4.15, б) від теоретично можливого становить 16,39 %. Найменший вміст спостерігається для зразка Zn-Al-DCI-10-15 - усього 0,46 %, що еквівалентно лише 4,49 % від теоретичного максимального можливого вмісту.

Значна частина активного хлору втрачається в процесі синтезу (рис. 4.15, в). Частка втраченого активного хлору зростає з підвищенням температури для синтезів за $\text{pH}=8$, при цьому для $\text{pH}=10$ зі зростанням температури спостерігається протилежна картина. Найбільший показник втрат 86,87 % характерний для зразка Zn-Al-DCI-8-35, найменший 55,28 % - Zn-Al-DCI-10-35.

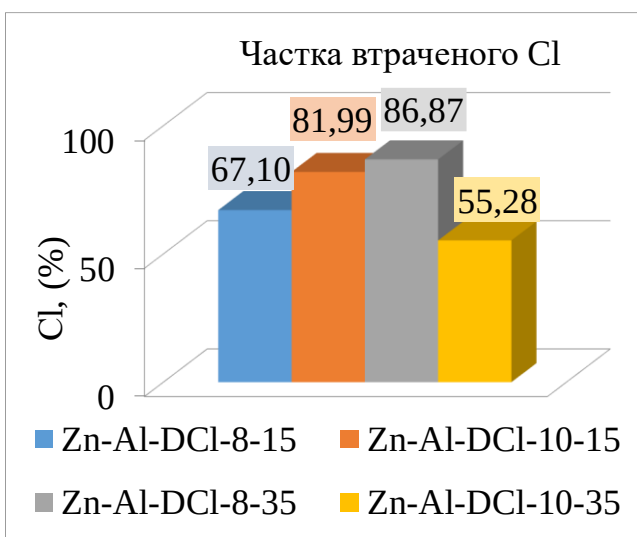
Виявлено, що значна частина активного хлору залишається в маточному розчині (рис. 4.15, г). Вміст активного хлору в маточному розчині падає з підвищенням температури для синтезів за $\text{pH}=8$ і навпаки значно зростає для синтезів за $\text{pH}=10$. Найбільший залишок активного хлору виявлено в маточному розчині зразка Zn-Al-DCI-10-35 - 36,7 %, найменший - Zn-Al-DCI-8-35, що дорівнює значенню 3,74 %.



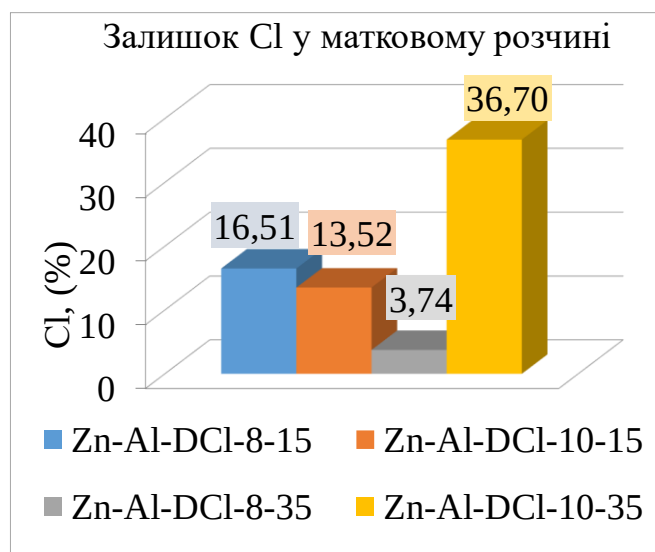
а



б



в



г

Рисунок 4.15 –Вивчення вмісту активного хлору, де: а – вміст активного хлору у сухому зразку; б – частка інтеркальованого активного хлору від загальної кількості введеного; в – частка втраченого активного хлору у ході синтезу; г – залишок активного хлору у матковому розчині після проходження синтезу.

З одного боку, всі сухі зразки Zn-Al-DCI мають досить низький вміст активного хлору: від 0,46 % масових і до 1,57 % масових, тобто від 4,49 % до 16,39 % від введеної кількості активного хлору. Слід зазначити, що підвищення

температури призводить до зниження частки інтеркальованого активного хлору. Ймовірно, це пов'язано з поліпшенням конкурентної інтеркаляції нітрат аніонів.

Загалом варто зазначити, що отриманий вміст активного хлору цілком достатній для використання даних ПШГ як твердих дезінфектантів для ранових пов'язок, а також для обробки поверхонь. Найперспективнішим зразком є Zn-Al-DCI-8-15, який містить 1,57 %.

Крім того, значна частина активного хлору (до 36,70 % для Zn-Al-DCI-10-35) залишається непрореагованою в матковому розчині.

Це може бути зумовлено наступними факторами:

- 1) особливостями процесу формування ПШГ;
- 2) конкурентна інтеркаляція дихлоризоціанурату з аніонами нітратів, що так само присутні в реакційній суміші й охочіше входять у міжшаровий простір;
- 3) низька можливість інтеркаляції аніона у зв'язку з комплексоутворенням з катіонами цинку;
- 4) низька здатність аніона дихлоризоціанурату до інтеркаляції у зв'язку з розмірами його молекули;
- 5) сорбція інтеркальованого аніона по поверхні ПШГ, тобто не входження зв'язаного аніона в міжшаровий простір.

Однак, також більша частина активного хлору втрачається в процесі синтезу: від 55,28 % і до 86,87 %. Ймовірно, це пов'язано з нестабільністю дихлоізоціанурату за цих умов і випаровуванням хлору, що підтверджується візуальними спостереженнями. Для зразків, синтезованих за $\text{pH}=8$, підвищення температури синтезу з 15 до 35 °C призводить до збільшення частки втрат з 67,10 % до 81,99 %. Це пояснюється вищою швидкістю розпаду дихлоризоціанурат-аніону в маточному розчині. Однак, для зразків, синтезованих за $\text{pH}=10$ таке ж підвищення температури призводить до зниження

частки втрат активного хлору з 86,87 % до 55,28 %. Це вказує на стабілізуючу роль рН по відношенню до дихлоризоціанурату.

До недоліків цього дослідження слід віднести недостатню кількість значень рН і температури для досить точного розуміння властивостей зразків. Так само нез'ясованою залишилася форма активного хлору, яка інтеркалювалася в ПШГ (дихлоризоціанурат-аніон або гіпохлорит-аніон, як продукт гідролізу дихлоризоціанурату). Надалі необхідно провести додаткові дослідження для пошуку умов збільшення здатності дихлоризоціанурату до інтеркаляції в міжшаровий простір ПШГ з отриманням зразків з підвищеним вмістом активного хлору.

Вихід як продукту для всіх синтезованих ПШГ є досить високим і становить 72,66-77,32 % від теоретичного значення, однак значення виходу нижчі ніж в інших синтезованих зразках. З підвищенням рН вихід продукту незначно падає, проте вміст водорозчинних домішок навпаки зростає. Підвищення температури призводить до значного збільшення виходу: з 73,90 % до 77,32 % для рН=8 і з 72,66 % до 76,44 % для рН=10. Водночас прямої залежності вмісту водорозчинних домішок від температури не виявлено. Найвищий вихід продукту в поєднанні з найнижчим вмістом водорозчинних домішок спостерігається для зразка Zn-Al-DCI-8-35 (рис. 4.16).

Причинами таких показників виходу для зразків ПШГ інтеркальованих аніоном гіпохлориту можуть слугувати наступні фактори. По-перше, частково ПШГ у процесі синтезу або старіння може розпастися до ПШО (подвійно-шаруватого оксиду) зі зменшенням маси. По-друге, гідроксиди алюмінію та цинку є амфотерними, що може призводити до часткового розчинення ПШГ за високих рН. По-третє, зниження виходу може бути пов'язане з розпадом дихлоризоціанурату за більш високих рН або ж його комплексоутворенням з аніонами цинку.

Підвищення температури призводить, навпаки, до збільшення виходу: з 73,90 % до 77,32 % для рН=8 і з 72,66 % до 76,44 % для рН=10. Ймовірно, це пов'язано з повнішим осадженням катіонів алюмінію і цинку і, можливо, збільшенням кількості кристалізаційної води. Порівняння з виходом зразків Zn-Al-нітратного ПШГ, показує, що для нітратного ПШГ вихід дещо вищий (81,6 %-83,4 %) (рис. 3.29), ніж для дихлоризоціануратного. Зниження виходу в цьому випадку зумовлене розпадом дихлоризоціанурат-аніонів. Однак слід зазначити, що зниження виходу дихлоризоціануратного ПШГ є незначним, 7,3 %-9,4 % щодо виходу нітратного ПШГ.

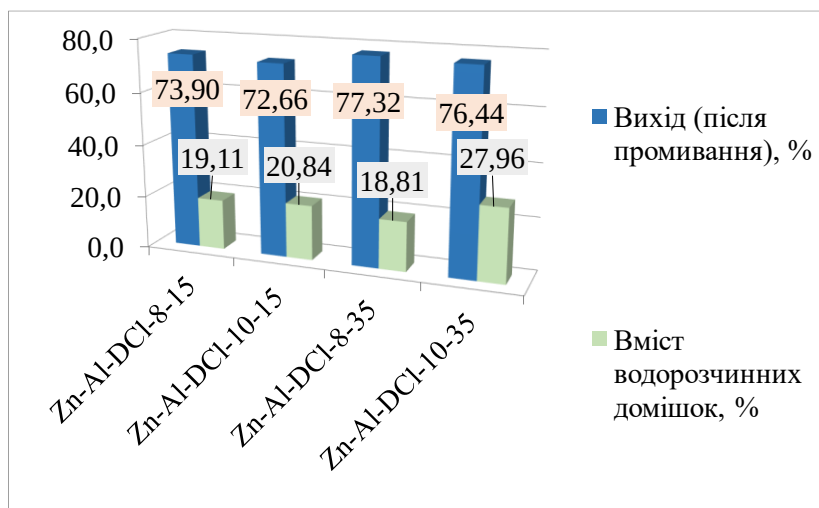


Рисунок 4.16 – Вихід ПШГ інтеркальованих аніоном дихлорізоціанурату.

4.4. Характеристики ПШГ інтеркальованих аніоном гіпоброміту.

На дифрактограмах усіх зразків виявлено піки гідроксидної фази, яка відповідає альфа модифікації $\text{Zn}(\text{OH})_2$ та є аналогічною для Zn-Al ПШГ, який має ту ж саму кристалічну решітку (рис. 4.17, 4.18, 4.19 4.20). Характеристичним піком, за яким можна робити висновки, обрано пік $2\Theta=13.0-13.1^\circ$. Цей пік характеризує міжплощинну відстань в гексагональній решітці ПШГ і

позначається як пік 2 (рис. 4.21). Також наявний пік оксидної фази, який відповідає 40.65° , однак слід зазначити, що оксидна фаза може бути Zn-Al ПШО.

Зразок Zn-Al-NaOBr-8-25 характеризується яскравим піком при $2\Theta=13.0-13.1^\circ$ та наявністю характерного оксидного триплету піків при $2\Theta=40-45^\circ$, що свідчить про велику кількість оксидної фази, на відміну від зразка аналога Zn-Al нітратного ПШГ (рис. 3.22), для якого характерною є менш зубчаста форма кривої, а також відсутність менша інтенсивність оксидного триплету. Однак варто звернути увагу на наявність невизначеного піку при $2\Theta=27^\circ$, що є характерним для обох зразків і може характеризувати фазу гідроксиду цинку.

Зразок Zn-Al-NaOBr-8-40 демонструє більш чіткий характеристичний пік ПШГ фази при $2\Theta=13.0-13.1^\circ$ ніж попередній зразок (рис. 4.18). Однак він також має виражені піки оксидної складової, що є явно більш вираженими порівняно із показниками рентгено-фазового аналізу для відповідного зразка нітратного шаруватого гідроксиду Zn-Al-0.8-8-40 (рис. 3.24).

Зразок Zn-Al-NaOBr-10-25 (рис. 4.19) подібно до двох попередніх зразків характеризується великим вмістом оксидної фази, про що свідчить більше оформлення оксидних піків до форми класичного триплету, як на рисунку 3.5. Аналогічна ситуація спостерігається для зразку Zn-Al-NaOBr-10-40 (рис. 4.20).

Збільшення рН та температури синтезу призводить до підвищення кристалічності ПШГ фази (рис. 4.22). Зразки, синтезовані при температурі 40°C , мають як високу кристалічність ПШГ фази, так і чітко виражений триплет піків оксиду цинку при $2\Theta\ 37.4^\circ$, 40.2° , 43° . Причинами цього може слугувати часткове розкладання ПШГ до ПШО або оксиду під впливом підвищеної температури та рН. При чому, якщо для зразків отриманих при рН 8 форма оксидних піків може свідчити про наявність саме ПШО, то для зразків отриманих при рН 10 форма піків має чітку відповідність до форми кривої для оксиду цинку.

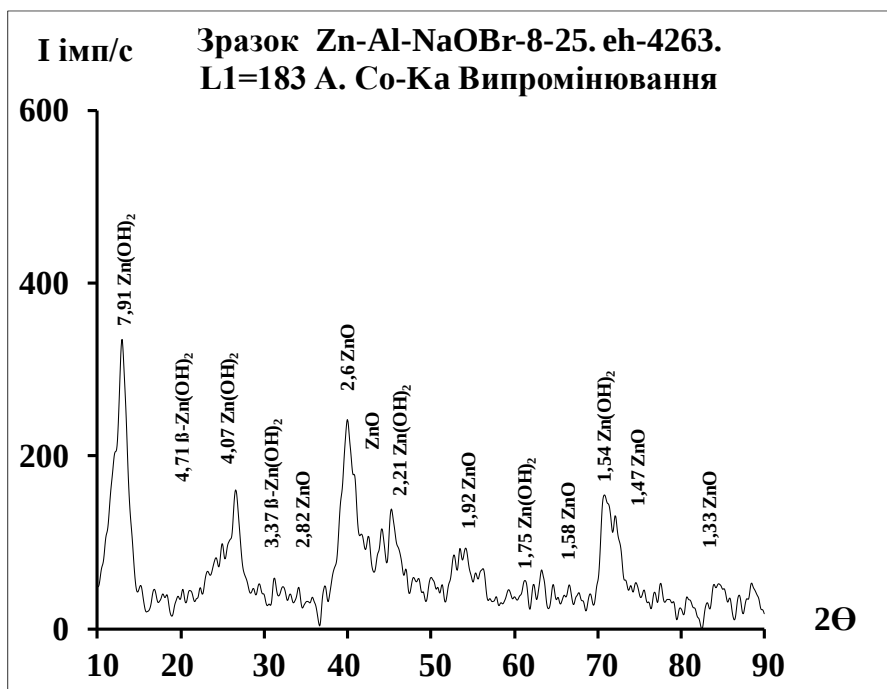


Рисунок 4.17 – Дифрактограма зразку Zn-Al-NaOBr-8-25.

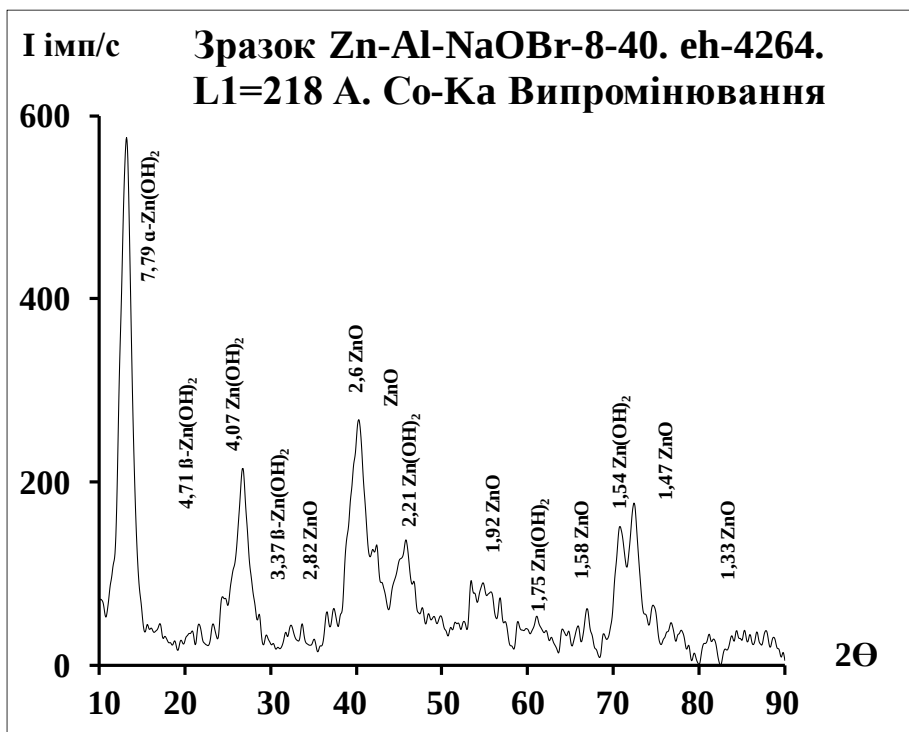


Рисунок 4.18 – Дифрактограма зразку Zn-Al-NaOBr-8-40.

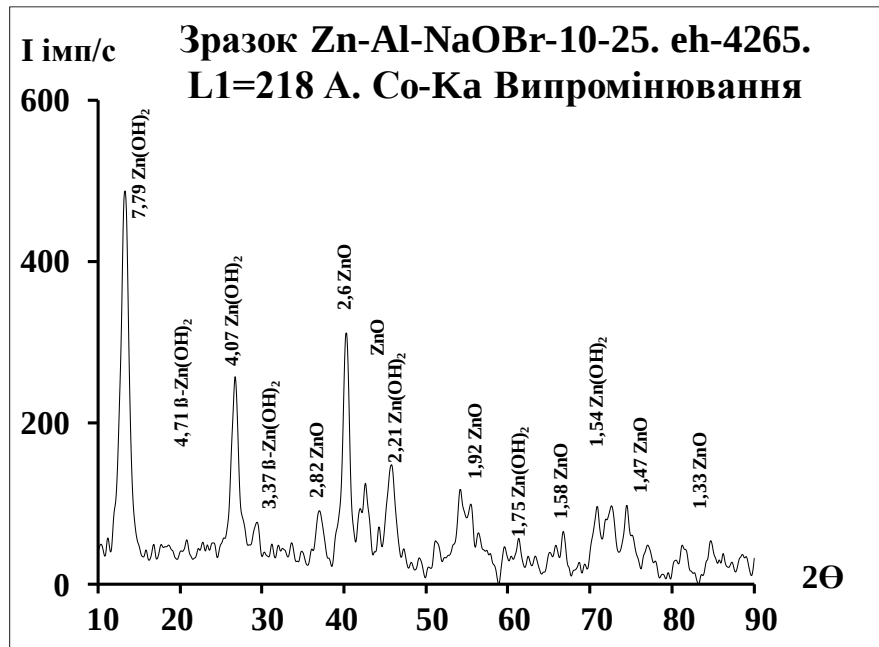


Рисунок 4.19 – Дифрактограма зразку Zn-Al-NaOBr-10-25.

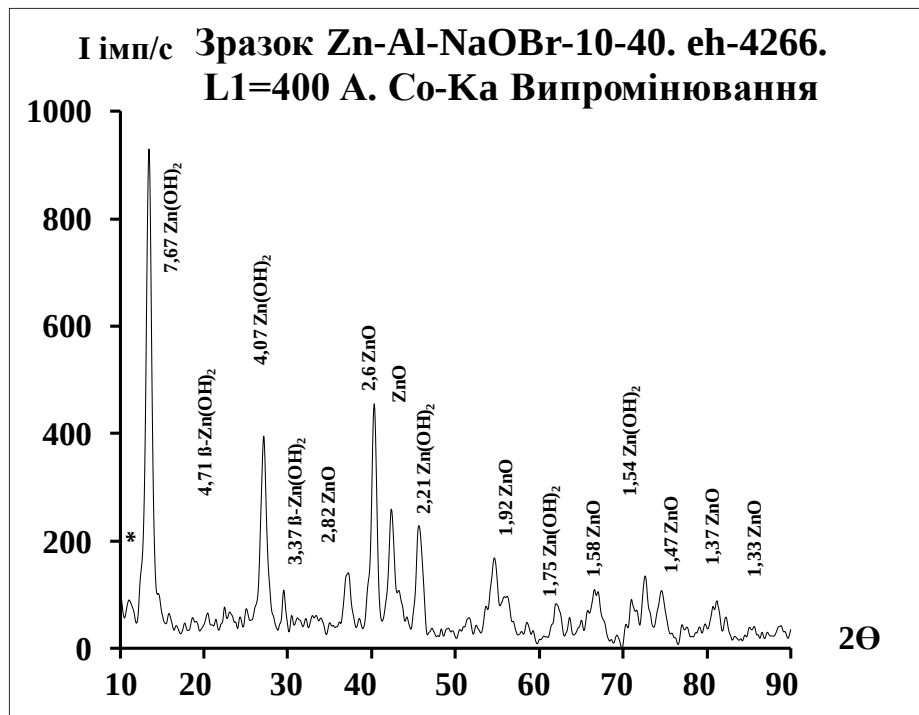


Рисунок 4.20 – Дифрактограма зразку Zn-Al-NaOBr-10-40.

Підвищення рН синтезу призводить до підвищення кристалічності оксидної фази та збільшення її кількості. Оскільки оксидна фаза не містить

інтеркальованих аніонів, збільшення її кількості повинно призводити до зниження вмісту інтеркальованих аніонів в цілому для зразка, це може свідчити про розкладання гіпоброміту, або комплексотворення з аніонами металу гостя та хазяїна, що з високою вірогідністю призвело б до зниження виходу продукту також.

Для усіх зразків характерною є міжплощинна відстань для основного характеристичного піку ($2\Theta=13.0-13.1^\circ$), що коливається в межах 7,67-7,91 Å, що є помітно більшим значенням ніж відповідна величина для Zn-Al нітратних ПШГ, що характеризуються міжплощинною відстанню близько 7,5 Å, це може бути пов'язано із інтеркаляцією більшої кількості аніону гіпоброміту, молекула якого може бути дещо більшою ніж молекула нітрату (рис. 4.21). Однак значення міжплощинної відстані 7,90 Å може також бути характерним для ПШГ інтеркальованих аніоном карбонату, що може також приймати участь у інтеркаляції за рахунок карбонізації луку для синтезу. Виходячи з отриманих відомостей можна зробити висновок, що підвищення температури та рН призводить до зниження значення міжплощинної відстані, що, вірогідно, призводить до зниження ступеню входження біологічно-активного аніону. Також слід зазначити, що підвищення температури веде до появи додаткового характеристичного піку при $2\Theta=11^\circ$, який також є характерним для деяких зразків Zn-Al нітратних ПШГ, а саме Zn-Al-0,8-9-60 та Zn-Al-0,8-8-30. Фазі цього піку відповідає значно більша міжплощинна відстань (9,34 Å), що може свідчити про відмінність у структурі цієї складової. Це може бути пов'язано із зміною механізму її утворення як ПШГ, що була зафіксована для умов синтезу при рН 8 та температурі 30 °C.

Підвищення рН синтезу та температури призводить до помітного збільшення розміру кристалітів отриманих зразків (рис. 4.22), це дублює тенденцію виявлену для зразків синтезованих сполуками активного хлору

(рис. 4.6) і корелює із даними отриманими для Zn-Al нітратних ПШГ (рис 3.12). Найменшими розмірами кристаліту характеризується зразок Zn-Al-NaOBr-8-25 – усього 183 Å. Загалом усі зразки характеризуються середнім рівнем кристалічності, одна зразок Zn-Al-NaOBr-10-40 демонструє значно вище значення – 400 Å.

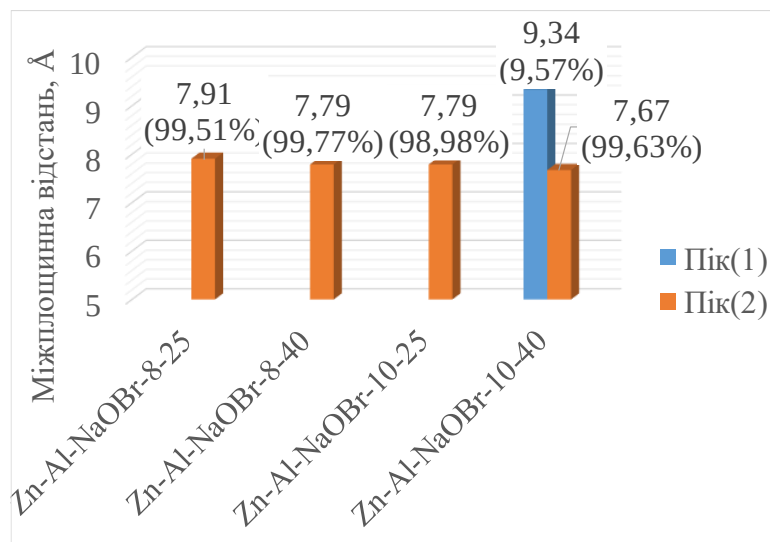


Рисунок 4.21 – Міжплщинна відстань за основними характеристичними піками для кристалів зразків ПШГ інтеркальованих аніоном гіпоброміту.

Аналізуючи отримані відомості можна припустити, що причинами росту кристалічності є підвищення швидкості формування структури ПШГ і кристалізації первинних зародків, що очікувано при підвищенні температури. Однак при дослідженні нітрат-інтеркальованих ПШГ ця тенденція не була виявлена (рис. 3.28), на відміну від очевидного впливу рН (рис. 3.12). Таким чином можна зробити висновок, що саме рН відіграє ключову роль у впливі на швидкість кристалізації осаду. Причинами цього може слугувати збільшення у реакційному середовищі одного з структуроутворюючих іонів, що відповідно призводить до пришвидшення процесу кристалізації первинних аморфних зародків.

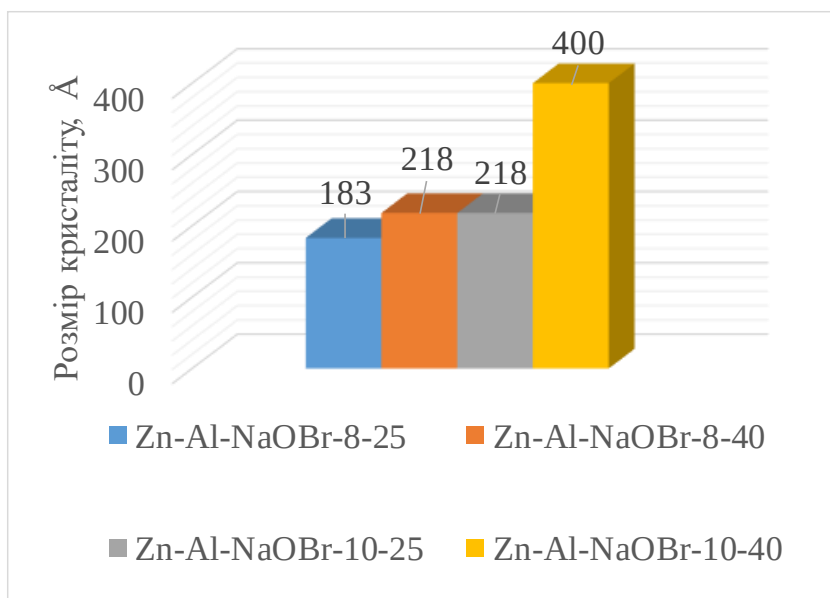


Рисунок 4.22 – розміри кристаліта для площини (003), розраховані за дифрактограмами зразків ПШГ інтеркальованих аніоном гіпоброміту.

Візуальні спостереження за перебігом синтезів було занотовано у таблицю 4.6 зразки синтезовані при рН 8 характеризуються наявністю специфічного запаху у процесі синтезу, що може вказувати на розкладання гіпоброміту при заданих умовах. Також до цих роздумів спонукає незначне осідання у купі із швидким фільтруванням, що явно вказує на процес ексфоліації, що супроводжував утворення структури ПШГ.

Зразок Zn-Al-NaOBr-10-25 виділявся порівняно низькою швидкістю фільтрування, що при цьому супроводжувалася незначною седиментацією при відстоюванні осаду. Це може вказувати на більшу стабільність аніону гіпоброміту при вищих значеннях рН.

При спостереженні за процесом синтезу зразку Zn-Al-NaOBr-10-40 було помічено багато відмінностей, відносно інших синтезів, що вказує на значну різницю у процесах, що протікають під час синтезу. Відсутність запаху може вказувати на зв'язування активного бром аніонами у матковому розчині і їх

значній стабілізації, при цьому без значної сорбції на поверхні первинної аморфної частки ПШГ. Значне осідання утвореного осаду із довгим подальшим фільтруванням свідчить про відмінність структури отриманого зразку від інших Zn-Al-NaOBr ПШГ. Можна припустити, що при заданих умовах аніон гіпоброміту уступає у конкурентній інтеркаляції аніону нітрату, що узгоджується із даними отриманими у ході вивчення міжплощинної відстані (рис. 6.5).

Таблиця 4.6 – Візуальні спостереження за перебігом синтезів зразків Zn-Al ПШГ, інтеркальованих аніоном гіпоброміту.

№	Зразок	Візуальні спостереження
1	Zn-Al-NaOBr-8-25	У процесі синтезу присутній різкий запах бромиду. Осідання часток у розчині незначне. Присутня піна по поверхні. Розчин легко перемішувався і дуже швидко фільтрувався (9 хв).
2	Zn-Al-NaOBr-8-40	Дуже слабе відстоювання осаду з часом. Можливо є слабкий специфічний запах. Фільтрування відбувалося дуже швидко – 8 хв.
3	Zn-Al-NaOBr-10-25	Зразок легко перемішувався. Різкий запах не було помічено. Осідання осаду незначне, але помітне. Фільтрування відбувалося швидко – 12 хв. Зразок перетирався важко.
4	Zn-Al-NaOBr-10-40	Відсутність вираженого запаху під час синтезу. Зразок дуже видко і значно осів, лишаючи над собою прошарок прозорого маткового розчину без залишків окремих часток завислих у розчині. Фільтрування відбувалося порівняно повільно – 18 хв. Зразок перетирався дуже легко. При

		відмиванні від водорозчинних домішок було помічено помутніння осаду, муть легко проходила через фільтр, натомість осад забивав пори фільтру, що призвело до дуже сповільненого другого фільтрування.
--	--	--

Дослідження седиментаційних властивостей зразків інтеркальованих аніоном гіпоброміту показали, що усі зразки, крім Zn-Al-NaOBr-10-40, осідали дуже повільно, рівень зменшення відносної висоти шару осаду від початкового значення склав лише 87,5 – 93,75 % (рис.4.23). Натомість, зразок Zn-Al-NaOBr-10-40 демонструє значне зниження відносної висоти шару осаду, що майже повністю осів вже на 10 хвилині відстоювання, що свідчить і про значну швидкість осідання), на 30 хвилині відстоювання висота шару осаду склала лише 27,5 % від початкової висоти. Також цей зразок фільтрувався дуже повільно, що вірогідно пов'язане із його самоущільненням під дією вакууму. Це все вказує на те, що при даних умовах синтезу не відбувається ексfolіація ПШГ і його поведінка відповідає типовій поведінці ПШГ, наприклад нітрат-інтеркальованого (рис. 3.17).

Загалом результати вивчення седиментаційних властивостей зразків ПШГ інтеркальованих аніоном активного броду (гіпоброміту) дублюють результати вивчення осідання зразків інтеркальованих аніоном гіпохлориту (рис. 4.7). Зразки Zn-Al-NaOBr-8-25 та Zn-Al-NaOBr-8-40 демонструють дуже незначне зниження відносної висоти шару осаду від початкової висоти – лише 7 %. Враховуючи легке фільтрування цих зразків, вірогідно відбувся процес ексfolіації. Вірогідно, це пов'язано із тим, що гіпоброміт у заданих умовах проявив себе у ролі окисника, що призвело до розриву новоутворених шарів ПШГ, ця теорія може бути підтверджена підвищеним вмістом інтеркальовані активної речовини,

більше входження якої було зумовлено більшим входженням маткового розчину у «розірвану» структуру ПШГ. Також процес ексfolіації може слугувати причиною зниження кристалічності цих зразків відносно зразку Zn-Al-NaOBr-8-40, через пошкодження структури новоутвореного кристалу.

Для зразку Zn-Al-NaOBr-10-25, вірогідно, характерна часткова ексfolіація, оскільки ступінь його осідання дещо вищий ніж у попередніх зразків і складає зниження відносної висоти шару осаду на 12,5 %.

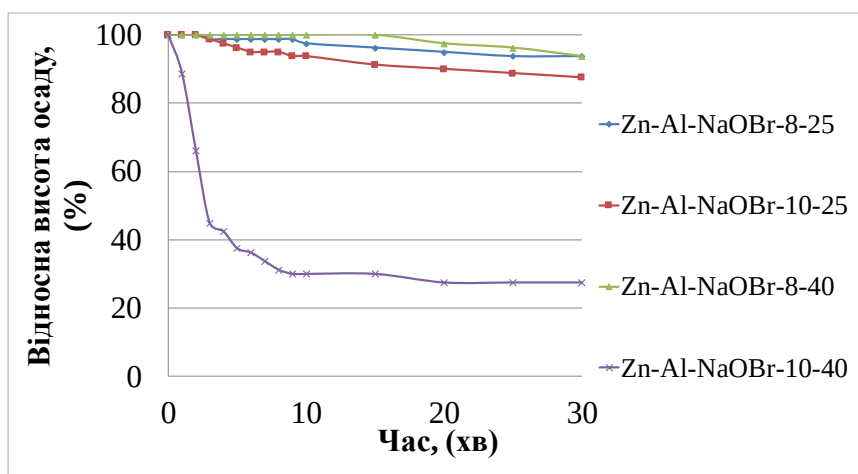


Рисунок 4.23 – Відносна товщина шару осаду.

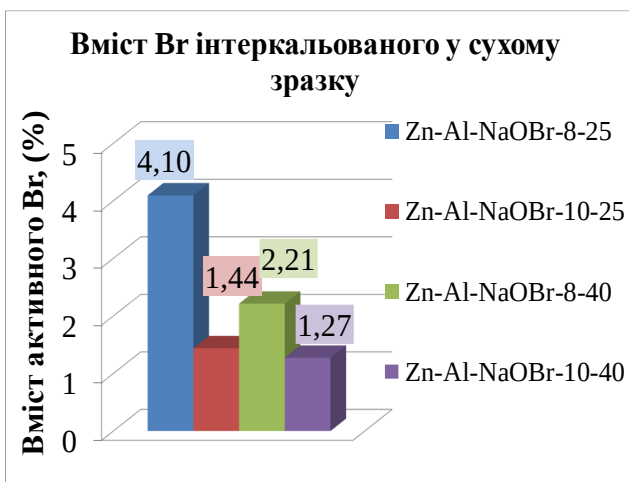
Вивчення вмісту активного бром у отриманих зразках проводилося на усіх потоках шляхом йодометричного титрування. Усі зразки показали відносно високий вміст активної речовини у сухих зразках (рис. 4.24, а). Найвищий вміст демонструють зразки отримані при рН=8, таким чином зразок Zn-Al-NaOBr-8-25 має 4,10 % масових у своєму складі, а Zn-Al-NaOBr-8-40 – 2,21 %. Натомість зразки отримані при рН 10 характеризуються значно нижчим вмістом – лише 1,44 % та 1,27 % масових для 25 та 40 °C відповідно. Загалом помітна тенденція негативного впливу підвищеної температури та рН на вміст активного бром у.

Схожа тенденція спостерігається відносно частки інтеркальованого бром у (рис. 4.24, б), найвищим вища частка характерна для зразків синтезованих при

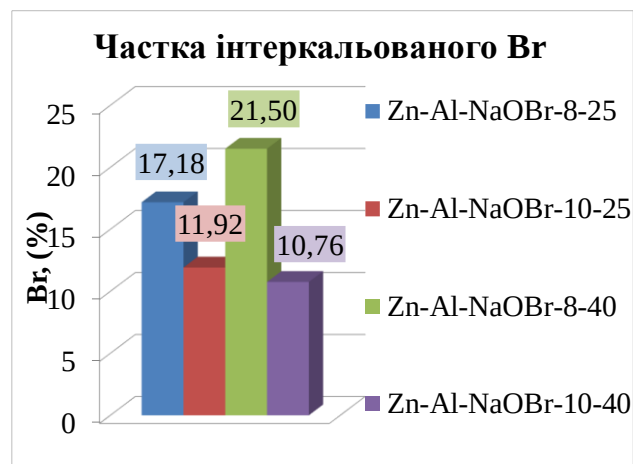
нижчому рН і складає 17,18 – 21,50 %, однак ці зразки характеризуються більшою часткою втраченого активного бромиду (рис. 4.24, в). Найбільшим є показник для зразку Zn-Al-NaOBr-8-25 – 66,84 %. Натомість зразок Zn-Al-NaOBr-10-40 показує найнижчий рівень втрат – усього 6,04 %.

Усі зразки крім Zn-Al-NaOBr-8-25 демонструють високий вміст залишкового активного бромиду у матковому розчині, однак у зразків синтезованих при високому рН цей показник значно вищий і складає для Zn-Al-NaOBr-10-25 – 75,79 % і Zn-Al-NaOBr-10-40 – 83,20 % (рис. 4.24, г). Причинами такої поведінки зразків може слугувати нижча стабільність NaOBr при нижчому рН, при цьому вплив температури менш значний.

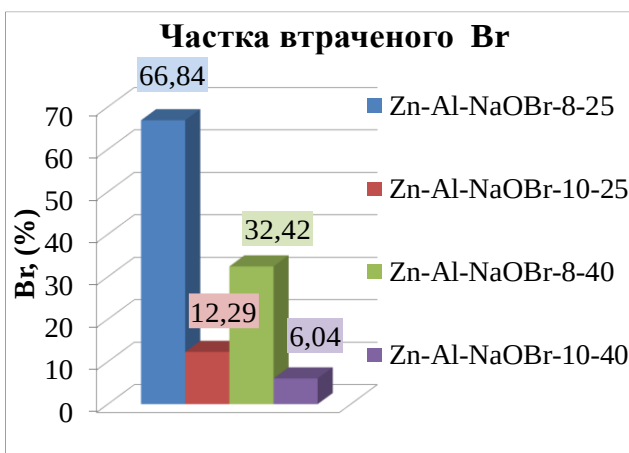
Аналізуючи отримані відомості можна зазначити, що більш виправданим є синтез при рН 8 та температурі 20 °С. Саме зразок Zn-Al-NaOBr-8-25 характеризується найбільшим вмістом активної речовини у сухому зразку (4,10 % масових). Також найкращим відсотком інтеркаляції характеризується зразок Zn-Al-NaOBr-10-25 – 21,50 %, що вказує на хорошу здатність осаду при цих умовах зберігати у своїй структурі аніон активного бромиду і власне на вищу стабільність аніону, відносно синтезу при нижчому рН. Зниження рН очевидно призводить до того, що аніон гіпоброміту є менш стабільним і діє як окисник на інші складові реакційної суміші у матковому розчині, що призводить до високого рівню втрат активного бромиду і низькому вмісту його залишків у матковому розчині. Таким чином це призводить до розриву шарів новоутвореної структури ПШГ, і власне ексfolіації. При цьому, імовірно, що сорбція іонів активного бромиду на первинній аморфній частці є пришвидшеною, що зумовлює високий вміст активної речовини у кінцевому продукті.



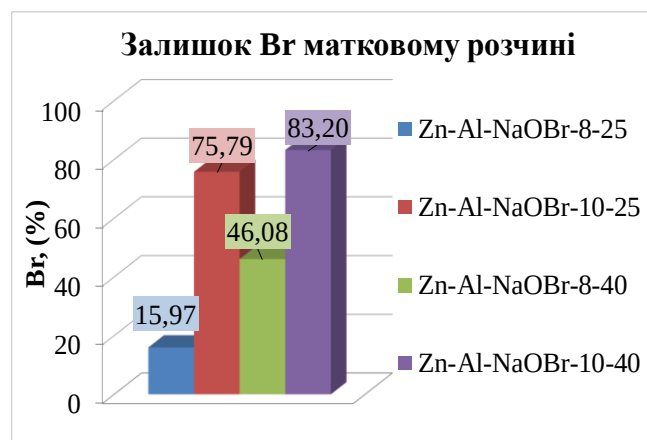
А



Б



В



Г

Рисунок 4.24 – Вивчення вмісту активного бромиду, де: а – вміст активного бромиду у сухому зразку; б – частка інтеркальованого активного бромиду від загальної кількості введенного; в – частка втраченого активного бромиду у ході синтезу; г – залишок активного бромиду у матковому розчині після проходження синтезу.

За результатами дослідження вмісту активного бромиду у зразках після семи місяців зберігання усі зразки крім Zn-Al-NaOBr-8-25 демонструють вміст на рівні 71,76 – 78,46 % від початкового, що може вказувати на високу стабільність отриманих зразків (рис. 4.25). Спостерігається незначний вплив температури та рівня рН на здатність до зберігання зразків, зниження температури і рН

призводить до зниження стабільності зразків. Слід зазначити, що ці результати категорично протирічать результатам аналогічного аналізу для зразків Zn-Al ПШГ інтеркальованих сполуками активного хлору (рис. 4.9). Слід зазначити, що найбільше зниження вмісту активної речовини демонструє саме зразок Zn-Al-NaOBr-8-25, вміст активного бром у ньому зменшився до 59,40 % від початкового значення, що свідчить про знижену стабільність відносно інших зразків.

Аналізуючи отримані відомості, можна припустити, що причинами зниження вмісту активного бром, а отже і стабільності зразків отриманих при рН 8 може слугувати продовження реакції розкладання аніону гіпоброміту (його вивільнення) у ході старіння осаду. Згідно із цим припущенням більша частина втрат активної речовини мала відбутися у перші тижні зберігання зразків, однак це явище вимагає додаткового вивчення.

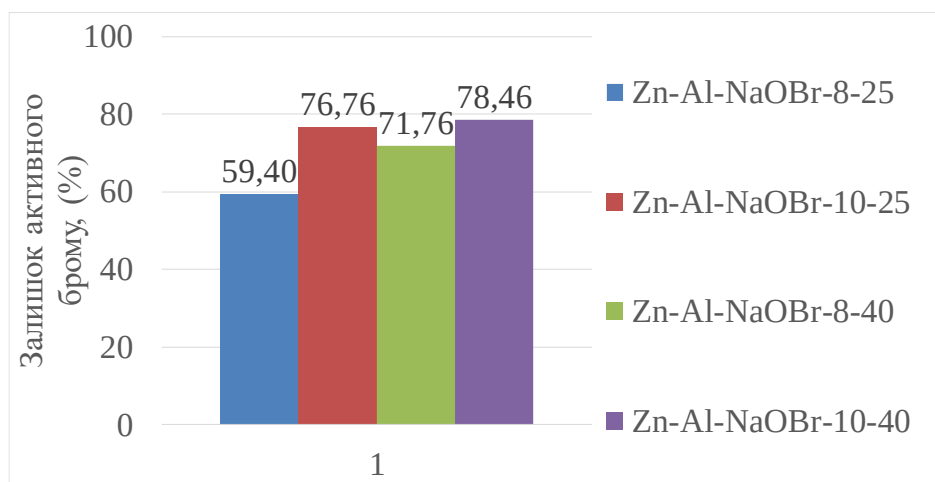


Рисунок 4.25 – Залишок активного бром після семи місяців зберігання.

У ході вивчення виходу продукту усі зразки показали гарні результати на рівні 78,64 – 82,13 %. Вплив умов синтезу на вихід дуже незначний (рис. 4.26). Однак помітно, що підвищення рН та температури веде до незначного зниження виходу продукту. Причинами цього може бути зниження вмісту кристалічної

води і часткове розкладання ПШГ до оксиду або подвійно-шаруватого оксиду. Однак різниця у виході настільки незначна, що може коливатися у межах статистичної похибки.

Слід зазначити, що спостерігається значне зниження вмісту відмитих водорозчинних солей відносно зразків Zn-Al ПШГ інтеркальованих аніоном гіпохлориту (рис. 4.10). Помітно що при підвищенні рН вміст водорозчинних домішок падає, таким чином при температурі 25 °С для зразків Zn-Al-NaOBr-8-25 та Zn-Al-NaOBr-10-25 вміст водорозчинних домішок знизився з 11,7 % до 7,7 % відповідно, та для Zn-Al-NaOBr-8-40 та Zn-Al-NaOBr-10-40 з 15,5 % до 4,4 % відповідно.

Причинами зниження вмісту водорозчинних солей у отриманих осадах може слугувати зменшення швидкості утворення структури ПШГ, а отже і зниження гідрофільності утворюваного осаду, порівняно із аналогами інтеркальованими активним хлором. Таким чином можна припустити, що отримані зразки мали значно менше захопленого у свою закритокоміркову структуру маткового розчину, що також вело до пришвидшення висихання отриманих зразків при заданих умовах.

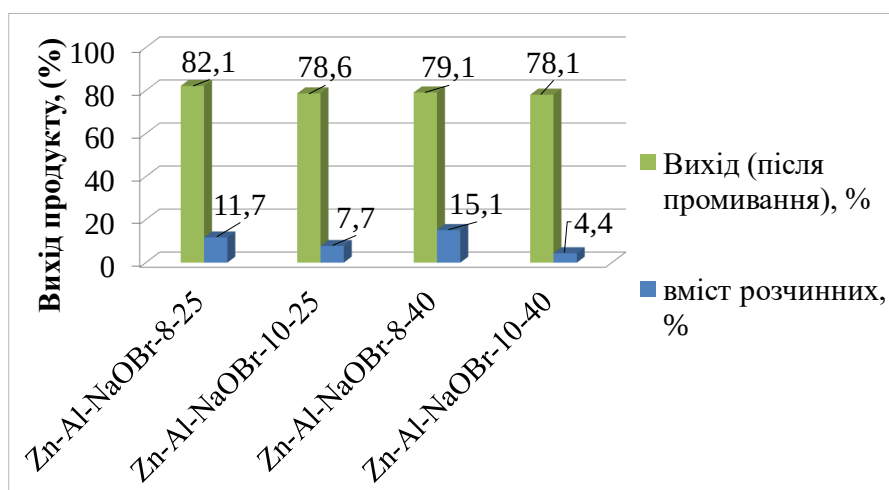


Рисунок 4.26 – Вихід ПШГ інтеркальованих аніоном гіпоброміту.

4.5. Мікробіологічне вивчення зразків.

Здатність матеріалу до біологічної активності, негативної або позитивної, є важливою функціональною властивістю, що визначає цінність матеріалу і можливість його застосування.

Додатково було проведено вивчення впливу деяких отриманих зразків на патогенні мікроорганізми різних видів (таких як *Salmonella Agona*, *Staphylococcus Aureus*, *Vibrio parahaemolyticus* та ін.). На діаграмах мікробіологічного вивчення зразків представлені данні смертності бактерій різного виду. Результати вивчення усіх досліджених зразків винесено у Додадок Е, у розіл додано лише результати найбільш перспективних зразків, а саме Zn-Al-NaOCl-10-20 та Zn-Al-DCI-8-35 (рис. 4.27).

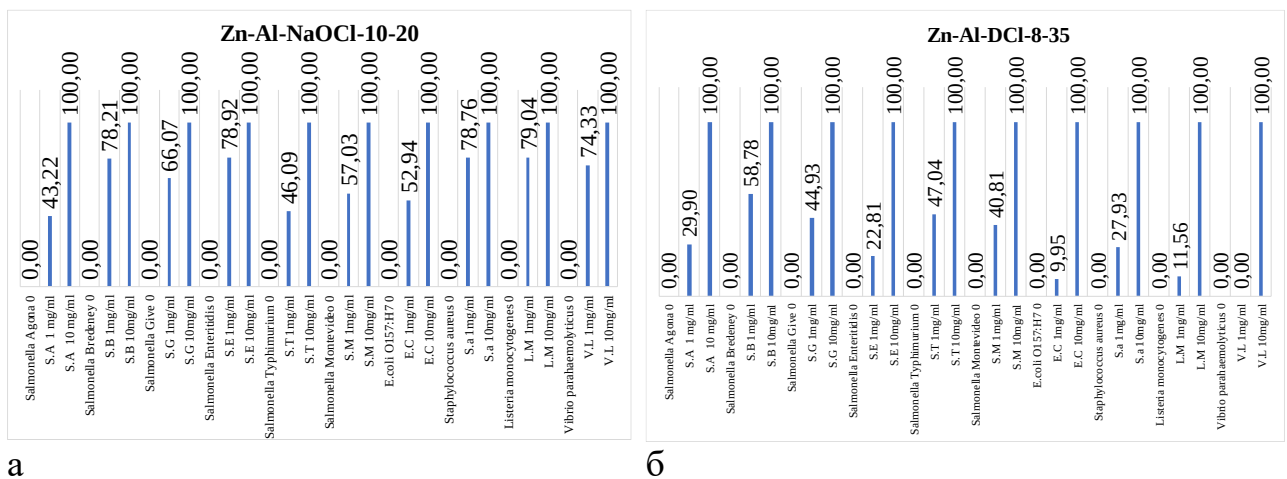


Рисунок 4.27 – Результати мікробіологічного дослідження зразків: а – Zn-Al-NaOCl-10-20; б – Zn-Al-DCI-8-35.

Згідно із результатами мікробіологічного аналізу, можна зазначити що навіть ПШГ не інтеркальовані певними активними аніонами мають виражену біоциду дію на патогенні бактерії, таким чином зразок Zn-Al-0,8-8-30 (рис. Е.1) демонструє загалом слабкий ефект на усі групи піддослідних груп бактерій.

Визначено, що при дозуванні 1 мг/мл зразок має слабку згубну дію на рівні 3,95 – 31,96 % смертності. Однак для груп *Salmonella GIVE*, *Salmonella Enteritidis* та *Salmonella Typhimurium* біологічна активність зразку при цьому дозуванні відсутня. При дозуванні 10 мг/мл зразок мав ефект для усіх груп піддослідних патогенних мікроорганізмів. Вплив варіювався у межах 17,17 – 85,40 % смертності. Найбільш ефективним зразок показав себе проти *Staphylococcus Aureus*.

Зразок Zn-Al-0,8-8-10 (рис. E.2) у дозуванні 1 мг/мл мав доволі значну згубну дію на деякі з груп мікроорганізмів, його дія визначена у межах 57,56 – 100 %. Зразки *Staphylococcus Aureus* та *Listeria monocytogenes* були знищені повністю. Виявлено, що при дозуванні 10 мг/мл синтезована сполука не мала жодного впливу на *Listeria monocytogenes*. При вищому дозуванні зразок показав летальний вплив на *Salmonella Enteritidis*, *Salmonella Typhimurium*, *E. Coli*, *Listeria Monocytogenes* та *Vibrio Parahaemolyticus*.

За результатами мікробіологічного дослідження зразків інтеркальованих сполуками активних галогенів можна стверджувати, що усі вони мають доволі активну біоцидну дію у дозуванні 10 мг/мл. При введенні всього 1 мг активної речовини, усі зразки крім Zn-Al-NaOCl-8-20 нейтралізують більше 50 % бактерій, в той час як при введенні 10 мг смертність дорівнює 100 % практично для усіх видів бактерій.

Характерно, що зразок Zn-Al-NaOCl-8-20 (рис. E.3) має значно нижчу біологічну активність ніж усі інші зразки. Причинами цього може слугувати довгий термін зберігання зразку перед власне проведенням аналізу, однак це протирічить результатам вивчення вмісту активної речовини після 7 місяців зберігання, що наведені на рисунку 4.9. Також ці результати є сумнівними, оскільки навіть зразки Zn-Al-0,8-8-30 та Zn-Al-0,8-8-10, що інтеркальовані аніоном нітрату, демонструють вищу біологічну активність.

Зразок Zn-Al-NaOCl-8-40 при веденні 1 мг/мл показує незначну згубну дію на патогенні мікроорганізми, що коливається в межах від 10,27 % до 74,76 % (рис. Е.4) для *Staphylococcus aureus* та *Salmonella Bredeney* відповідно. Для деяких бактерій *E. coli* у цьому дозуванні згубна дія взагалі відсутня. Однак при введенні 10 мг/мл можна спостерігати значне підвищення відсотку смертності, і летальну дію на більшість представлених патогенних організмів, виключенням є *Salmonella Bredeney*., згубний вплив на яку із дозуванням збільшився лише до 79,67 % та *E. coli*.

Зразок Zn-Al-NaOCl-10-20 характеризується найкращою біологічною активністю (рис. Е.5). У дозуванні 1 мг/мл його згубний вплив складав від 43,22 % до 79,04 %. Натомість при 10 мг/мл зразок повністю знищив популяції усіх патогенних мікроорганізмів, що вказує на його високу ефективність у якості біологічно-активного компонента. Однак важливо зазначити певні протиріччя із результатами визначення кількості активної речовини у зразках, оскільки очікувалося, що зразки отримані при рН будуть менш ефективними.

Зразок Zn-Al-NaOCl-10-40 також показав гарну біологічну активність як при низькому так і при високому дозуванні, для усіх груп мікроорганізмів, окрім бактерій групи *Salmonella Enteritidis* (рис. Е.6). Біоцидна дія при дозуванні 1 мг/мл склала від 60,86 % до 92,63 %.

Таким чином можна вважати що за результатами вивчення біологічної активності найбільш перспективним серед гіпохлорит-інтеркальованих зразків є зразок Zn-Al-NaOCl-10-20 (рис 4.27 а), причинами такої поведінки може бути його висока реакційна здатність і краща здатність до виділення активної речовини, що імовірно може бути наслідком більш розвиненої поверхні часток осаду.

За результатами мікробіологічного дослідження зразків ПШГ інтеркальованих аніоном дихлорізоціанурату мають активну біологічну дію на обрану групу патогенних мікроорганізмів.

Зразок Zn-Al-DCl-8-15 (рис. Е.7) демонструє дуже агресивний вплив на більшість патогенних мікроорганізмів. Уже при введенні 1 мг/мл він демонструє широку летальну дію на більшість груп піддослідних мікроорганізмів, і ця тенденція зберігається і для вищого дозування відповідно. Однак його вплив на бактерії виду *Salmonella Agona* є дуже слабким, певна згубна дія (66,80 %) помітна лише для високої концентрації введеної речовини.

Результати вивчення зразку Zn-Al-DCl-8-35 показали широку згубну дію речовини при дозуванні 10 мг/мл на всі групи піддослідних патогенних макроорганізмів, натомість вплив при низькій концентрації введеної речовини є порівняно слабким і коливається в межах від 0 % до 58,78 %. Загалом цей зразок показує найвищу ефективність і широкий спектр дії (рис. рис 4.27 а та Е.8).

Зразок Zn-Al-DCl-10-15 має порівняно високий рівень згубної дії при дозуванні активної речовини 1 мг/мл, його шкода мікроорганізмам коливається від 34,72 % до 84,31 % (рис. Е.9). Вплив на патогенні мікроорганізми стає ефективнішим після підвищення дозування до 10 мг/мл. При введенні такого дозування вплив на більшість піддослідних груп є летальним. Слід зазначити, що дія на бактерії групи *Salmonella Montevideo* майже не змінюється з підвищенням дозування активної речовини і зростає з 68,82 % лише до 70,90 %. При цьому вплив на бактерії групи *Escoli* є слабким як при дозуванні 1 мг/мл, так і при 10 мг/мл, і складає 34,72 % та 59,22 % відповідно.

Найнижчу ефективність при вивченні мікробіологічного впливу демонструє зразок Zn-Al-DCl-10-35 (рис. Е.10). Він має широкий спектр згубної дії на піддослідні групи патогенних мікроорганізмів у дозуванні 1 мг/мл, відсоток смертності таким чином складає від 56,84 % і вище. Для деяких груп, таких як

Salmonella Bredney, *Salmonella Ententidis* та *Virbio Parahaenolyticus* дія при цьому дозуванні була летальною. Однак при введенні 10 мг/мл вплив не стає ефективнішим, натомість летальна дія відсутня для кожної з представлених груп мікроорганізмів.

4.6. Вивчення ефективності зразків для місцевого лікування модельної опікової рани.

Було сформовано 6 групи тварин (по 5 в групі):

I група: дослідна (опік, правий бік, лікування препаратом Zn-Al-0,8-8-20 0,5 г + пластир Hydrocoll);

II група: дослідна (опік, правий бік, лікування препаратом Zn-Al-0,8-8-20 0,1 г + пластир Hydrocoll);

III група: дослідна (опік, правий бік, лікування препаратом Zn-Al-NaOCl-8-20 0,5 г + пластир Hydrocoll);

IV група: дослідна (опік, правий бік, лікування препаратом Zn-Al-NaOCl-8-20 0,1 г + пластир Hydrocoll);

V група: контрольна (опік без лікування);

VI група: контрольна (інтактні тварин – клінічно здорові, без опіку та лікування).

Процедуру опіку тварини перенесли з типовою психо-фізіологічною реакцією, тобто патологічний вплив на організм щурів був середньої важкості, не перевищуючи адаптивно-компенсаторний потенціал макроорганізму. Однак опікова травма була важким випробуванням для вищої нервової системи, патофізіологічних механізмів адаптації та метаболічної корекції опікового стрес-фактору, тому тварини деякий час були пригнічені, збивались до купи, тремтіли, відмовлялись від корму, були в стані ступору впродовж кількох годин. На місці

опіку спочатку було почервоніння шкіри в зоні контакту зі шпателем, потім впродовж першої години з'явилися набрякові явища.

За час спостереження показники смертності піддослідних тварин, динаміка приросту маси та зміни площі опікової рани наведені у таблицях 4.7, 4.8 та 4.9 відповідно.

На четверту добу досліджу загинула одна тварина з V групи. Візуально, шкірний покрив при лікуванні тварин I і II груп виглядає стоншеним, спостерігається пригнічення щурів, візуально запальний процес не загоюється у порівнянні дослідного препарату в III та IV груп. Проведено контрольне зважування усіх дослідних груп: усі групи мають приріст живої маси (I та II групи на 6.3 та 6.5 % від початкової ваги значно відстають від тварин III та IV груп 10,7 та 12,2 %, $p < 0,05$).

На восьму добу досліді перші тварини загинули у групах I та II, також загинула друга тварина з V групи, натомість у групі IV всі тварини живі як у контрольній VI групі. У тварин III та IV груп шкіряний покрив на місці опіку сухий, за результатами зважування приріст живої ваги склав 13,2 % та 15,7 % відповідно.

Таблиця 4.7 – Виживання тварин у тварин в період спостереження, $n=5$.

Група тварин	Період спостереження, доба/збереженість, %			
	1	4	8	12
I група	5/100,0	5/100,0	4/80,0	4/80,0
II група	5/100,0	5/100,0	4/80,0	4/80,0
III група	5/100,0	5/100,0	4/80,0	4/80,0
IV група»	5/100,0	5/100,0	5/100,0	5/100,0
V група	5/100,0	4/75,0	3/60,0	3/60,0
VI група	5/100,0	5/100,0	5/100,0	5/100,0

Таблиця 4.8 – Динаміка нормалізованої живої маси піддослідних щурів в період спостереження.

Доба спостереження	I група	II група	III група	IV група	V група	VI група
	Нормалізована вага піддослідних щурів, %.					
1	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
4	106,3	106,5	110,7	112,2	103,1	112,6
8	96,6	97,4	113,2	115,7	89,0	121,1
12	106,7	107,9	125,7	128,7	81,8	134,9

У тварин I і II груп рана загоюється гірше, апетит задовільний, шерстний покрив навколо опіку забруднений, гнійний процес займає 15-25 % площі рани при зважуванні відзначаємо зниження ваги у порівнянні з четвертою добою та першою добою до 96,6 % та 97,4 % від початкової ваги.

У групі V (групі без лікування) спостерігається значне зменшення апетиту, гнійний процес займає 75-100% площі опікової рани та значне зниження живої ваги по відношенню до першої і четвертої доби, а саме до 89,0 % від початкової ваги.

На дванадцяту добу дослід у загальний стан щурів IV групи задовільний, апетит присутній, приріст живої маси тіла по відношенню до початку дослідження наближається до показників клінічно здорових тварин VI групи 28,7 % проти 34,9 %. Ранова поверхня зменшується і відбувається загоєння опікових ран краще, ніж у тварин I і II груп (102,9 % та 89,5 % від початкового

периметру), опікова рана суха, чиста, шкіра відновлюється, площа зменшується до 45,3 % від початкової площі.

Таблиця 4.9 – Динаміка нормалізованої площі опіків піддослідних щурів в період спостереження.

Доба спостереження	I група	II група	III група	IV група	V група	VI група
	Нормалізована площа опіків, %.					
1	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	0,0
4	111,9	114,1	104,3	90,7	307,1	0,0
8	149,6	112,5	123,6	81,4	319,5	0,0
12	102,9	89,5	95,3	45,3	354,8	0,0

У тварин I та II дослідних груп поступово зменшується запальний процес, але приріст живої маси значно знижений, ніж у III та IV груп – 6,7 % та 7,7 % проти 25,7 % та 28,7 % ($p < 0,05$) відповідно, а також вістає за розмірами відновлення площі опіку – для I групи спостерігається незначне збільшення площі на 2,9 %, площа опікової рани для II групи зменшилася лише до 89,5 % ($p < 0,05$).

Відзначаємо загибель другої тварини в групі V, опікова рана значно збільшується, на відміну від перших чотирьох груп, наявність гнійного запалення складає 55,0-80,0 % рани при середньому розмірі рани 354,8 % від початкової площі ($p < 0,05$).

Таким чином в результаті випробування Zn-Al ПШГ, інтеркальованих аніонами нітрату та гіпохлориту було визначено, що з контрольної групи IV, для

тварин якої було застосовано Zn-Al-NaOCl-8-20 у концентрації 0,1 г, всі щури вижили, опікові рани сухі, їх площа швидко зменшується (за 12 днів зменшилася у 2,2 рази без проявів нагноєння в порівнянні з раною без використання дослідного препарату, площа якої збільшилася у 3,5 рази та спостерігається суттєвий гнійний процес), також піддослідні щури IV групи демонструють значний приріст маси близький до показників здорових тварин, що вказує на відсутність зменшення апетиту і відновлення організму після опіку.

За результатами біохімічного аналізу крові піддослідних щурів зроблено наступні висновки. Тварини IV групи пережили гострий запальний процес після опіку, що підтверджується змінами у білковому та гематологічному обміні. До 12 доби більшість показників стабілізуються, що вказує на поступове відновлення здоров'я, на відміну від тварин V групи (без лікування), в яких опікова травма викликала виражену запальну реакцію, пошкодження печінки та нирок, а також анемію. Фізіологічний стан щурів незадовільний, прогноз по відношенню до функціонального відновлення органів і систем – обережний.

Розглянуті в цьому розділі результати вивчення властивостей зразків Zn-Al ПШГ інтеркальованих аніонами біологічно-активних сполук галогенів, отриманих при різних умовах синтезу, дозволяють зробити наступні висновки і узагальнення [140-144]:

- визначено, що зафазовим складом усі зразки є Zn-Al ПШГ із домішкою оксидної фази у своєму складі. Для усіх зразків Zn-Al ПШГ інтеркальованих аніоном гіпохлориту наявним є високо інтенсивний основний характеристичний пік (відносна інтенсивність на рівні 99,56-99,80 %) із збільшеною міжплощинною відстанню відносно нітрат-інтеркальованих зразків, найбільше значення зафіксовано для Zn-Al-NaOCl-8-20 – 8,22 Å. Зразки мають середню кристалічність на рівні від

191 Å для Al-NaOCl-8-20 до 310 Å для зразку Al-NaOCl-10-40. інтеркальовані аніоном дихлорізоціанурату є низькокристалічними аморфізованими структурами із значно розширеним міжшаровим простором, 1,1 нм (110 Å) для Zn-Al-DCI-8-15, Zn-Al-DCI-8-35 та Zn-Al-DCI-10-35. Для зразків інтеркальованих аніоном гіпоброміту визначено, що підвищення рН та температури спонукає до розкладання ПШГ до ПШО і до оксиду, підвищення температури та рН веде до певного зниження міжплощинної відстані у кристалах зразків, таким чином найбільш міжплощинну відстань по базовому характеристичному піку демонструє зразок Zn-Al-NaOBr-8-25 – 7,91 Å. Усі зразки мають середню кристалічність, підвищення температури і рН веде до зростання кристалічності. Це частково відтворює результати вивчення властивостей нітратних Zn-Al ПШГ;

- отримані профілі ІЧ-спектроскопії дихлорізоціануратних ПШГ було співставлено з відповідними кривими, одержаними для зразків нітрат-інтеркальованих Zn-Al ПШГ. Найбільш інтенсивні смуги належать до режимів розтягування C=O (1740 см^{-1}) і C-N (1350 см^{-1}), а також одна смуга при 700 см^{-1} спостерігається в Zn-Al-DCI-8-35, описана для N-Cl, що свідчить про те, що в цьому зразку інтеркальовано аніон дихлорізоціанурату;
- дослідження седиментаційних властивостей показало, що зразки Zn-Al-NaOCl-8-20 та Zn-Al-NaOCl-10-20 седииментують дуже слабо, відносна висота шару осаду знизилася лише до 94 %, що явно вказує на седиментацію. При синтезі зразків інтеркальованих дихлорізоціануратом визначено, що збільшенні рН синтезу призводить до збільшення інтенсивності седиментації: відносна товщина шару через 30 хв знижується з 75,4 % (Zn-Al-DCI-8-15) до 65,2 % (Zn-Al-DCI-10-15). Також зафіксовано

коливання висоти шару осаду у ході відстоювання для зразків синтезованих при рН 10, що може вказувати на протікання паралельно процесів формування структури ПШГ та розкладання дихлорізоціанурату, що увійшов разом із матковим розчином цю структуру. Для зразків Zn-Al-NaOBr-8-25, Zn-Al-NaOBr-10-25 та Zn-Al-NaOBr-8-40 осідання осаду за 30 хвилин є дуже незначним, лише до 95,75 %, 87,50 % та 95,75 %, тому висунуто гіпотезу, що для цих умов синтезу має місце явище ексфоліації або часткової ексфоліації;

- у ході вивчення вмісту активного компонента у зразках найкращі результати було зафіксовано для зразків Zn-Al-NaOCl-8-20 – 1,54 %, Zn-Al-NaOCl-8-20 (висока концентрація) – 3,32 %, Zn-Al-DCl-8-15 – 1,57 %, та Zn-Al-NaOBr-8-25 має 4,10 % масових. Таким чином визначено, що саме синтез при температурі 15-20 °C та рН 8 є найбільш вигідним для одержання сполук із високим вмістом біологічно-активного аніону;
- усі зразки, інтеркальовані гіпохлоритом, крім Zn-Al-NaOCl-10-40, зберегли більше 50 % від початкового вмісту активного хлору після 7 місяців зберігання. Найкращий результат продемонстрував зразок Zn-Al-NaOCl-8-20 – 84,78 % від початкового вмісту. Зразки Zn-Al-NaOBr-10-25, Zn-Al-NaOBr-8-40 та Zn-Al-NaOBr-10-40 демонструють залишковий вміст на рівні 71,76 – 78,46 % від початкового, що може вказувати на високу стабільність отриманих зразків. Натомість зразок Zn-Al-NaOBr-8-25 демонструє значне зниження вмісту активної речовини з часом, залишковий вміст активного бромиду після семи місяців зберігання склав лише – 59,5 %;
- найвищий вихід зафіксовано для зразків Zn-Al-NaOCl-8-20 (висока концентрація) – 91,23 %, Zn-Al-DCl-8-35 – 77,32 % та Zn-Al-NaOBr-8-25 – 82,13 %. Виявлено що більш вигідним є проведення синтезу при

температурі 20 °С. Виявлено, що підвищення рН та температури веде до незначного зниження виходу продукту;

- мікробіологічне дослідження показало, що отримані зразки мають значну згубну дію на патогенні мікроорганізми. Найбільш агресивний вплив на піддослідні мікроорганізми як у низькій (1 мг/мл), так і у високій (10 мг/мл) концентраціях мали зразки Zn-Al-NaOCl-10-20 та Zn-Al-DCl-8-35;
- показано значний позитивний вплив низькоконцентрованого препарату на основі Zn-Al-NaOCl-8-20 на загоєння опікових ран пацієнтів. Тварини, що піддавалися лікуванню із одержаним препаратом до 12 доби дослідження мали значне зменшення площі рани – до 45,3 % від початкової площі, та збільшення маси тіла на рівні із здоровими тваринами з контрольної групи – 28,7 % від початкової ваги.

РОЗДІЛ 5

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ СИНТЕЗУ ТА ХАРАКТЕРИСТИК БІОЛОГІЧНО-АКТИВНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ Zn-Al ПШГ, ІНТЕРКАЛЬОВАНИХ АКТИВНИМИ ПЕРЕКИСНИМИ СПОЛУКАМИ

Перекис водню його органічні та неорганічні похідні є давно відомими, ефективними і дуже поширеними окиснювачами при хімічному окисленні органічних забруднень. До переваг цього типу сполук відносять широкий спектр застосування та відносно м'яка дія, що зумовлює безпеку використання. Сам по собі перекис водню є стабільним окислювальним агентом поміркованої дії, і його можна вважати абсолютно екологічним, оскільки вода і кисень є єдиними побічними продуктами його розкладу.

Органічні і неорганічні перекисні сполуки, тобто речовини, що мають у своїй структурі перекисний зв'язок $-O-O-$, можуть мати широкий спектр застосування у різноманітних галузях, таких як харчова, косметична, медична та ін., завдяки своїй винятковій реакційній здатності та окислювальному потенціалу.

Перекисні сполуки виявляють значні антисептичні та дезінфікуючі властивості, при цьому їхньою найважливішою перевагою порівняно з антибіотиками неможливість формування суперрезистентних штамів мікроорганізмів. Оскільки розчини перекису водню різних концентрацій характеризуються низькою стабільністю, замість них використовують функціональні аналоги – органічні пероксикислоти, такі як пероксиоцтова та пероксимолочна кислоти [133, 134]. У промисловості виробляють розчини таких пероксикислот, які складаються зі стехіометричної суміші вільної кислоти та перекису водню. Однак такі суміші не можуть бути використані як антисептики через подразнювальну дію. Цього недоліку будуть позбавлені аніонообмінні

матеріали, що містять аніони пероксикислот, зокрема подвійно-шаруваті гідроксиди. Ще однією перевагою цих матеріалів є поступове виділення активних компонентів.

Неорганічні похідні перекису водню, такі як персульфат, також характеризуються високою дезінфікуючою дією за рахунок високої окислювальної здатності. Надсульфат та його похідні здатні розкласти різноманітні забруднення, однак вони зазвичай характеризуються повільною кінетикою окиснення при середніх температурах для більшості забруднюючих речовин, на додачу такі агенти можуть бути застосовані лише до обмеженої кількості забруднювачів, таких як ТСЕ або ксилол [135].

5.1. Маркування зразків.

За описаною вище методикою було проведено ряд синтезів для отримання Zn-Al та Zn-Ti ПШГ, інтеркальованих перекисними групами, а саме перекисом водню та/або пероксимолочною кислотою при різних рН. Також було проведено синтези Zn-Al ПШГ, інтеркальованих аніоном персульфату при різних рН та температурах. Маркування зразків наведено у таблицях 5.1 та 5.2.

Таблиця 5.1 – Маркування зразків інтеркальованих аніоном пероксимолочної кислоти та перекисом водню.

№	Маркування	Склад	Умови
1	Zn-Ti-H ₂ O ₂ -9-20	Zn _{0,8} Ti _{0,2} (OH) ₂ (NO ₃) _{0,2} ·0,66H ₂ O ₂	T=20 °C; pH 9
2	Zn-Al-ПМК-8-20	Zn _{0,8} Al _{0,2} (OH) ₂ (ПМК) _{0,2} ·0,66H ₂ O	T=20 °C; pH 8
3	Zn-Al-ПМК-10-20	Zn _{0,8} Al _{0,2} (OH) ₂ (ПМК) _{0,2} ·0,66H ₂ O	T=20 °C; pH 10
4	Zn-Al-H ₂ O ₂ -10-20	Zn _{0,8} Al _{0,2} (OH) ₂ (NO ₃) _{0,2} ·0,66H ₂ O ₂	T=20 °C; pH 10

Таблиця 5.2 – Маркування зразків інтеркальованих аніоном персульфату.

№	Маркування	Склад	Умови
1	Zn-Al-S ₂ O ₈ -8-20	Zn _{0,8} Al _{0,2} (S ₂ O ₈) _{0,1} (OH) ₂ ·0,66H ₂ O	T=20 °C; pH 8
2	Zn-Al-S ₂ O ₈ -10-20	Zn _{0,8} Al _{0,2} (S ₂ O ₈) _{0,1} (OH) ₂ ·0,66H ₂ O	T=20 °C; pH 10
3	Zn-Al-S ₂ O ₈ -8-40	Zn _{0,8} Al _{0,2} (S ₂ O ₈) _{0,1} (OH) ₂ ·0,66H ₂ O	T=40 °C; pH 8
4	Zn-Al-S ₂ O ₈ -10-40	Zn _{0,8} Al _{0,2} (S ₂ O ₈) _{0,1} (OH) ₂ ·0,66H ₂ O	T=40 °C; pH 10

5.2. Характеристики ПШГ інтеркальованих аніоном пероксимолочної кислоти.

Перед початком синтезу пероксидвмісних Zn-Al ПШГ було прийняте рішення першочергово синтезувати Zn-Ti ПШГ. Вибір титану в якості катіону гостя було зумовлено відомим фактом утворення комплексу Ti⁴⁺ із H₂O₂. Отриманий зразок на дифрактограмі виявив чіткі піки оксиду цинку (рис. 5.1). На дифрактограмі зразку не спостерігається чітко виражених піків Zn-Al ПШГ., однак є помітним дуже розмитий пік при 2Θ=13 ° у оточенні рентгеноаморфного гало. Цей пік вказує на наявність невеликої кількості низько кристалічного Zn-Al ПШГ. На дифрактограмі наявні чітко виражені піки оксиду цинку, особливо характеристичний потрійний пік при 2Θ=42 °. Низька кількість гідроксидної фази може бути обумовлена неповним осадженням катіонів металів «хазяїна» та «гостя» в наслідок їх значного зв'язування їх за рахунок комплексотворення, або розкладанням утвореного ПШГ під дією перекису водню як сильного окисника.

При синтезі в якості пероксимолочної кислоти була використана рівноважна суміш молочної кислоти з перекисом водню. В рівноважній суміші ступінь перетворення молочної кислоти складає приблизно 70 %, однак залишається вільний перекис водню. Для з'ясування можливості входження в

кристалічну ПШГ структуру власне перекису водню було проведено синтез Zn-Al нітратного ПШГ, при $\text{pH}=10$ та температурі $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ при додаванні перекису водню. Дифрактограма отриманого зразку може бути описана як дифрактограма Zn-Al ПШГ високої кристалічності (рис. 5.2). При цьому піки оксиду цинку практично не виявлені. Це вказує на повноту проходження реакції, продуктом якої є саме подвійно-шароватий гідроксид, також явно відсутнє комплексотворення металів із перекисом водню, яке було характерним для зразку Zn-Ti- H_2O_2 -9-20.

На дифрактограмі зразку Zn-Al-ПМК-8-20 присутній дрібний пік гідроксидної фази при $2\Theta=13,1\text{ }^{\circ}$ у оточенні слабкого рентгено-аморфного гало, що може вказувати на низьку кристалічність та невпорядкованість структури отриманого ПШГ в наслідок розриву шарів. Причинами такого низького вмісту гідроксидної фази може слугувати те, що присутність молочної або пероксимолочної кислоти у реакційній суміші призводить до розкладання Zn-Al ПШГ до оксиду цинку.

На дифрактограмі зразку Zn-Al-ПМК-10-20 виявлено чіткий пік при $2\Theta=13,1\text{ }^{\circ}$, який відповідає альфа-модифікації гідроксиду цинку та відповідно Zn-Al ПШГ. Характеристичний потрійний пік оксиду цинку також присутній, однак інтенсивності піку суттєво нижча, і кристалічність нижча. Слід відзначити, що виявлене явище розпаду Zn-Al ПШГ до оксиду під час синтезу при $\text{pH}=8$, також частково присутнє при синтезі з $\text{pH}=10$. Імовірно, це може бути пов'язано з взаємодією пероксимолочної кислоти із катіонами господаря та гостя.

Загалом можна зробити висновок, про негативний вплив молочної або пероксимолочної кислоти на процес утворення ПШГ при заданих умовах, при цьому вплив чистого перекису водню на творення Zn-Al ПШГ не помічено. Також, зважаючи на відсутність на дифрактограмах усіх зразків піків алюмо-

гідроксидної фази, можна висловити припущення, що оксидна фаза у зразках має складатися переважно із подвійно-шаруватого оксиду Zn-Al.

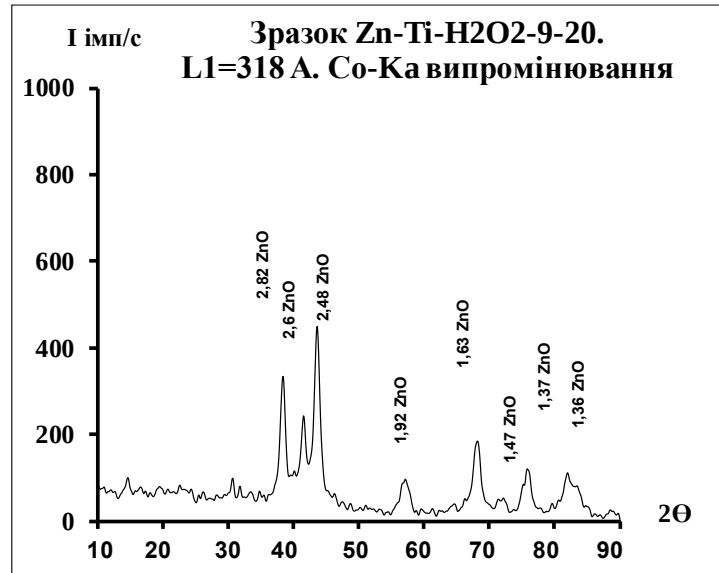


Рисунок 5.1 – Дифрактограма зразку Zn-Ti-H₂O₂-9-20.

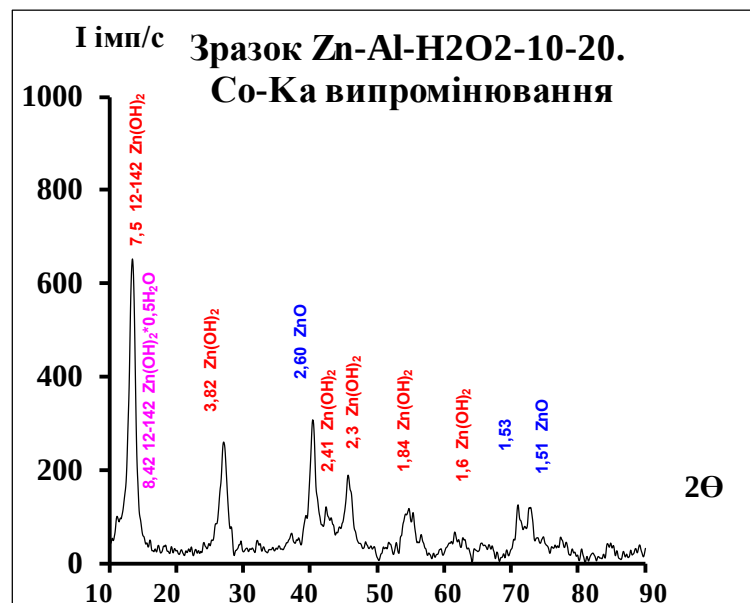


Рисунок 5.2 – Дифрактограма зразку Zn-Al-H₂O₂-10-20.

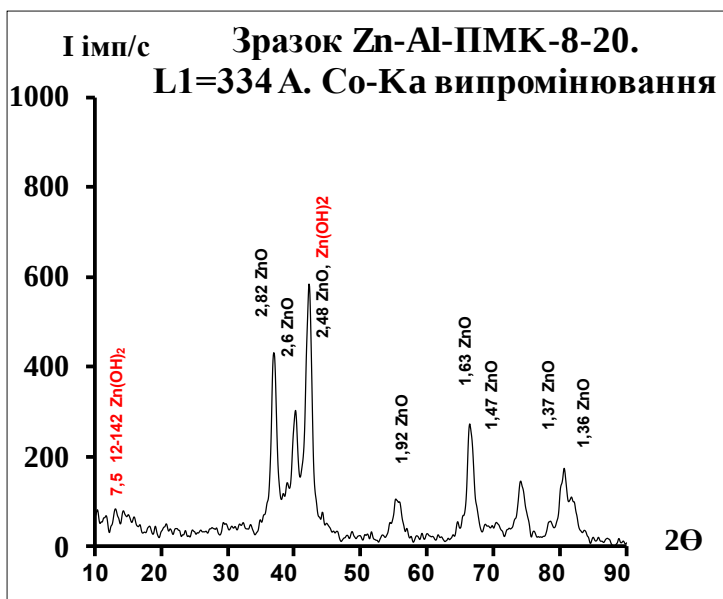


Рисунок 5.3 – Дифрактограма зразку Zn-Al-ПМК-8-20.

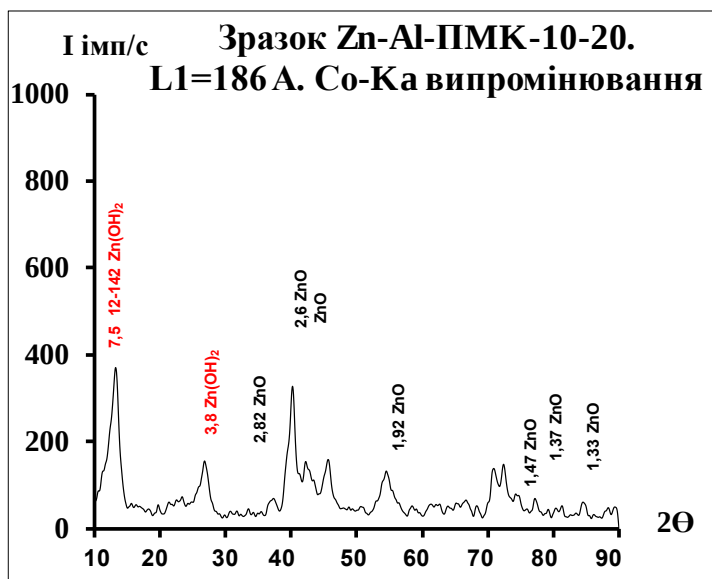


Рисунок 5.4 – Дифрактограма зразку Zn-Al-ПМК-10-20.

Вивчаючи міжплощинну відстань за основними характеристичними піками для кристалів зразків ПШГ інтеркальованих аніоном пероксимолочної кислоти та перекису водню слід звернути увагу, що для зразків Zn-Al-ПМК-8-20, Zn-Al-ПМК-10-20 та Zn-Al-H₂O₂-10-20 наявний другий пік (пік 2), характерний для

зразків Zn-Al ПШГ інтеркальованих нітрат-аніоном, цей пік ($2\Theta=13.0-13.1^\circ$) обрано як основний характеристичний пік (рис. 5.5).

Для зразку Zn-Ti-H₂O₂-9-20 цей пік відсутній, натомість є невеликий пік при $2\Theta=14,6^\circ$ (третій пік), що з високою імовірністю також відповідає певній фазі Zn-Al подвійно-шаруватого гідроксиду із зменшеною міжплощинною відстанню, усього 7,04 Å, відносно значення характерного для основного характеристичного піку. Цей пік характерний також для деяких зразків Zn-Al нітратних ПШГ (рис. 3.11, 3.27). Відносна інтенсивність цього піку складає лише 22,50 %, що вказує на низький вміст власне ПШГ у отриманому зразку у наслідок того, що він міг не сформуватися при заданому складі (рис. 5.5). Таким чином можна стверджувати що цей зразок являє собою суміш оксиду і подвійно-шаруватого гідроксиду із низьким вмістом кристалічної води.

Зразок Zn-Al-ПМК-8-20 за основним характеристичним піком демонструє найбільшу міжплощинну відстань, що складає 7,85 Å, що може вказувати на входження у міжшаровий простір частки пероксимолочної кислоти, однак інтенсивність цього піку дуже низька – лише 14,20 %, що вказує на низький вихід Zn-Al ПШГ в наслідок його розкладання під дією пероксимолочної кислоти, що, вірогідно, проявляє значну окислювальну здатність при низьких рН. Для цього зразку також присутній третій пік, для якого міжплощинна відстань складає таку 7,04 Å, як і для зразку Zn-Ti-H₂O₂-9-20, однак його інтенсивність нижча – 11,78 %.

Зразок Zn-Al-ПМК-10-20 має єдиний характеристичний пік ПШГ, відносна інтенсивність якого складає 99,99 %, а міжплощинна відстань – 7,79 Å. Оскільки міжплощинна відстань доволі мала і навіть не перевищує відповідний показник для зразків інтеркальованих гіпохлориту та гіпоброміту (рис. 4.5, рис 4.21), можна зробити висновок, що у міжшаровий простір не увійшов аніон пероксимолочної кислоти.

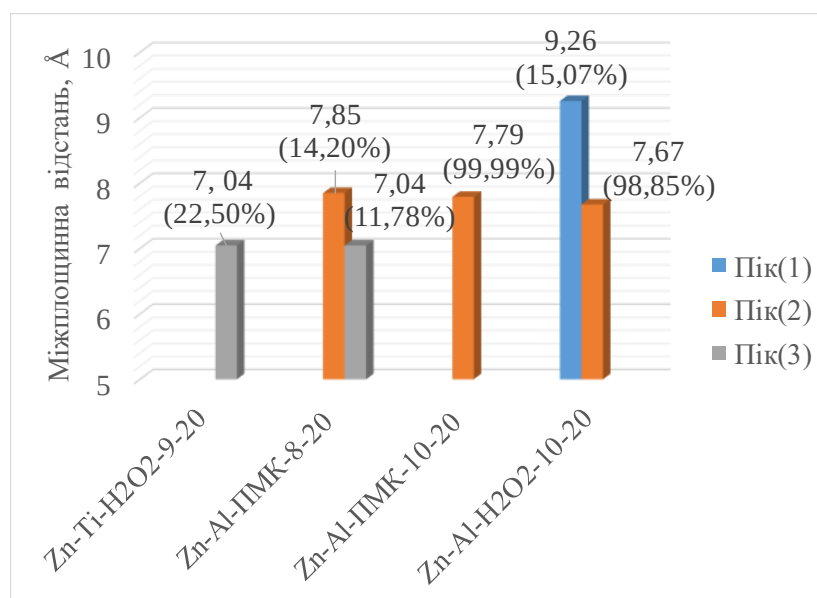


Рисунок 5.5 – Міжплощинна відстань за основними характеристичними піками для кристалів зразків ПШГ інтеркальованих аніоном пероксимолочної кислоти та перекису водню. У дужках наведена відносна інтенсивність піків (%).

Зразок Zn-Al-H₂O₂-10-20 має два основних піки гідроксидної фази. Перший пік, характерний для деяких зразків Zn-Al нітратних ПШГ (Zn-Al-0.8-8-30 та Zn-Al-0,8-9-60) має відносну інтенсивність усього 15,07 % при значно збільшеній міжплощинній відстані – 9,26 Å. Цьому піку, вірогідно, відповідає специфічна фаза Zn-Al ПШГ із підвищеним вмістом кристалічної води, однак можна припустити також часткову інтеркаляцію пероксимолочної кислоти. Основному характеристичному піку відповідає міжплощинна відстань 7,67 Å, що вказує на інтеркаляцію лише нітрат-аніонів.

Аналізуючи отримані відомості про розміри кристалітів для площини (003), розраховані за дифрактограмами зразків ПШГ інтеркальованих аніоном пероксимолочної кислоти та перекису водню, з'ясовано, що підвищення рН веде до різкого зниження кристалічності (рис. 5.6), що протирічить даним отриманим при вивченні відповідного показника для Zn-Al нітратних ПШГ (рис. 3.12). Із

підвищенням рівня рН кристалічність падає з 334 Å (Zn-Al-ПМК-8-20) до 186 Å (Zn-Al-ПМК-10-20), що може вказувати на зниження швидкості кристалізації первинної аморфної частки. Причинами цього явища можуть бути обумовлені протіканням процесів окиснення, що призводять до руйнування впорядкованих шарів ПШГ з утворенням більш аморфної структури.

Зразок Zn-Ti-H₂O₂-9-20 має середню кристалічність і розмір кристаліту, що відповідає 318 Å.

Відомості про розмір кристаліту для зразка Zn-Al-H₂O₂-10-20 – відсутні.

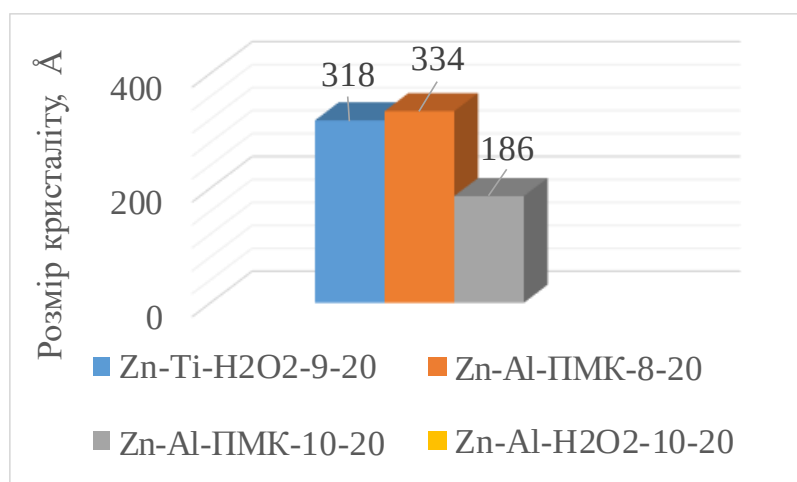


Рисунок 5.6 – Розміри кристаліта для площини (003), розраховані за дифрактограмами зразків ПШГ інтеркальованих аніоном пероксимолочної кислоти та перекису водню.

У таблицю 5.3 внесено відомості про візуальні спостереження за процесом синтезу зразків Zn-Al та Ti-Al ПШГ інтеркальованих перекисом водню та/або аніоном пероксимолочної кислоти. Згідно із спостереженнями зразок Zn-Ti-H₂O₂-9-20 відрізняється кольором отриманої речовини від інших зразків. Цей зразок являє собою жовтувату кристалічну речовину. Колір може бути обумовлений взаємодією титану з перекисом водню, з утворенням комплексу. Відомо що у кислому середовищі комплекс перекису водню і титану [TiO·H₂O₂]²⁺

має жовтий колір. В концентрованому лужному розчині утворюється більш міцний червоний комплекс $(\text{TiO})(-\text{OO}-)_2^{2-}$ з координованими іонами O_2^{2-} , що утворюються при дисоціації перекису водню.

Зразки Zn-Al ПШГ синтезовані у присутності перекису водню і пероксимолочної кислоти характеризуються стабільним рН. Зразки Zn-Al-ПМК-8-20 та Zn-Al- H_2O_2 -10-20 фільтрувалися значно швидше за зразок Zn-Al-ПМК-10-20, що вказує на відмінність у структурі цих осадів, що узгоджується із тим, що вони є більш кристалічними, згідно із відомостями отриманими у ході вивчення фазового складу і кристалічності зразків. Також зразки інтеркальовані пероксимолочною кислотою характеризуються слабким осіданням часток у розчині, що може вказувати на високу гідрофільність отриманих осадів.

Таблиця 5.3 – Візуальні спостереження за перебігом синтезів зразків Zn-Al та Zn-Ti ПШГ, інтеркальованих аніоном пероксимолочної кислоти та/або перекисом водню.

№	Зразок	Візуальні спостереження
1	Zn-Ti- H_2O_2 -9-20	Розчин поступово мутнішає, але очікуване червоне забарвлення відсутнє. Рівень рН нестабільний. Утворений осад густий і важко переміщується. Фільтрування відбувалося швидко. Колір осаду – жовтуватий.
2	Zn-Al-ПМК-8-20	рН стабільний і майже не потребував регулювання. Седиментація дуже повільна. Фільтрування відбувалося відносно швидко – 15 хвилин.
3	Zn-Al-ПМК-10-20	Розчин поступово мутнішав, окремі частки не помітні. рН стабільний. Седиментація дуже

		повільна. Фільтрування відбувалося із середньою швидкістю – 25 хвилин.
4	Zn-Al-H ₂ O ₂ -10-20	pH тяжіє до більш високих значень, але легко піддається регулюванню. Фільтрування тривало 15 хвилин. Сухий осад важко перетирився.

Вивчення седиментації синтезованих зразків виявило, що відносна товщина шару після 30 хвилин відстоювання найнижча для Zn-Ti-H₂O₂-9-20 та для Zn-Al-ПМК-10-20 і складає 75,71 % та 78,5 % від початкового значення відповідно (рис. 5.7). Слід також відмітити, що якщо частки зразку Zn-Ti-H₂O₂-9-20 осідають із рівномірною швидкістю протягом усього процесу відстоювання, то зразок Zn-Al-ПМК-10-20 на проміжку часу відстоювання 10-25 хв має різке підвищення швидкості седиментації, таким чином процес його осідання має нелінійний характер.

Зразки Zn-Al-ПМК-8-20 та Zn-Al-H₂O₂-10-20 характеризуються найнижчою швидкістю седиментації: відносна товщина шару осаду після 30 хв відстоювання складає 85,6 % та 87,5 % відповідно. У випадку зразку Zn-Ti-H₂O₂-20-10, який був синтезований в присутності чистого перекису водню, слід зробити висновок про протікання процесу ексфоліації (розшаровування).

Ймовірно такий же процес ексфоліації протікає при синтезі зразку Zn-Al-ПМК-20-8: при введенні пероксимолочної кислоти в розчині існує деяка кількість вільного перекису водню. Імовірно відбувається хімічна ексфоліація при дії H₂O₂.

Висновок про ексфоліацію підтверджується дуже незначним часом фільтрування осаду: 1500 мл суспензії обох зразків відфільтровувалась під вакуумом за 15 хв. Синтез із пероксимолочною кислотою при pH=10 призводить до меншої стабільності перекису водню і таким чином швидкість ексфоліації суттєво знижується – час фільтрування підвищується до 25 хвилин.

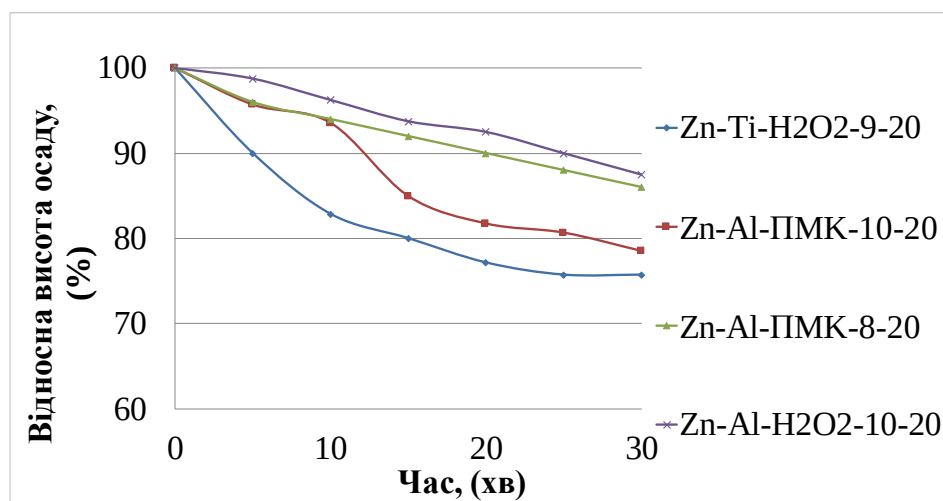


Рисунок 5.7 – Відносна висота шару осаду.

Найвищий вміст пероксидних сполук в перерахунку на H_2O_2 , виявлено у зразку Zn-Al- H_2O_2 -10-20, а саме 3,22 % (рис. 5.8, а). Слід зазначити що цей зразок був синтезований в присутності чистого перекису водню і наявність H_2O_2 свідчить про наявність молекул H_2O_2 в кристалічній решітці. Проведені розрахунки показали що 29,8 % молекул води заміщені на молекули перекису водню. Тобто фактично даний зразок є кристалогідратом-кристалопероксидатом. Зразки що синтезовані в присутності пероксимолочної кислоти містять суттєво меншу кількість пероксисполук. При чому, зниження рН синтезу з 10 до 8, призводить до зменшення вмісту активного перекису водню з 0,88 % до 0,53 %. Слід зазначити, як показало дослідження міжплощинної відстані, що для зразку Zn-Al-ПМК-10-20 вірогідність входження власне аніону пероксимолочної кислоти у міжшаровий простір дуже низька, і вірогідно у цьому зразку частина кристалічної води також заміщена перекисом водню. Можна припустити, що аніон пероксимолочної кислоти в умовах конкурентної інтеркаляції дуже слабо входить у міжшаровий простір при рН 8 і взагалі не входить при рН 10.

Зразок Zn-Ti-H₂O₂-9-20 вирізняється найнижчим вмістом перекисних сполук, що може бути обумовлене комплексотворенням і неповним осадженням металу-«гостя».

Виявлено, що найбільша частка інтеркальованого H₂O₂ (12 %) характерна для зразку Zn-Al-H₂O₂-10-20 (рис. 5.8, б). Зниження рН синтезу з 10 до 8, призводить до зниження частки інтеркальованого перекису водню з 6,54 % до 4,03 % для зразків Zn-Al-ПМК-10-20 та Zn-Al-ПМК-8-20 відповідно. Зразок Zn-Ti-H₂O₂-9-20 демонструє відносно високий ступінь інтеркаляції біологічно-активної сполуки – 8,33 %, однак, оскільки це був тестовий експеримент, у реакційну суміш було введено меншу кількість перекису водню ніж у інші зразки.

Слід зазначити, що розчин пероксимолочної кислоти містить достатньо суттєву кількість вільного перекису водню. Однак цей перекис водню не входить до кристалічної решітки. Зниження вмісту при зниженні рН не може бути пояснено розкладанням перекису водню, тому що стабільність перекису водню зменшується із підвищенням рН. Це підтверджується, адже частка втраченого за рахунок розкладання H₂O₂ при синтезі з рН=10 складає 11,1 %, а при рН=8 всього 1,53 % (рис. 5.8, в). Найбільшим показником втрат активної речовини характеризується зразок Zn-Al-H₂O₂-10-20 – 15,72 %, що також вказує на знижену стабільність перекису водню при заданих умовах синтезу. Зразок Zn-Ti-H₂O₂-9-20 синтезований при рН 9 показує середнє значення втрат – 10,33 %, що загалом вписується у описані вище причини.

Залишок перекису водню у матковому розчині для всіх зразків дуже високий і складає від 72,28 % (Zn-Al-H₂O₂-10-20) до 94,44 % (Zn-Al-ПМК-8-20) (рис. 5.8, г). Підвищення рівня рН сприяє зниженню вмісту залишкового перекису водню у матковому розчині, для зразку Zn-Al-ПМК-10-20 цей показник дорівнює 82,36 %. Враховуючи низьку схильність аніону пероксимолочної кислоти до інтеркаляції при заданих умовах синтезу у міжшаровий простір ПШГ,

така висока частка залишкових перекисних сполук може бути обумовлена тим, що у структуру ПШГ вбудувався лише вільний перекис водню, що частково замінив кристалічну воду.

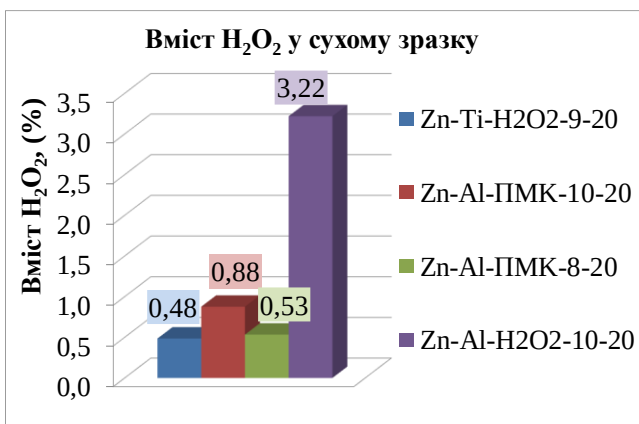
Загалом можна стверджувати що отримані зразки мають у своєму складі достатню кількість активного перекису водню для використання їх у якості твердих дезінфектантів у медичних пов'язках та для обробки різноманітних поверхонь. Найбільш перспективним для цього напрямку є зразок Zn-Al-H₂O₂-10-20.

Найвищий вихід продукту характерний для зразків Zn-Al-ПМК-8-20 та Zn-Ti-H₂O₂-10-20: 79,5 % та 85,6 % відповідно (рис. 5.9).

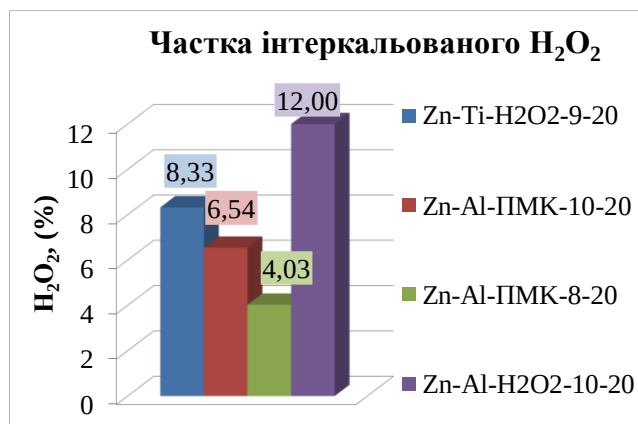
Вихід зразку ПШГ інтеркальованого пероксимолочною кислотою, який синтезований при рН=10, суттєво нижчий та складає всього 61,9 %. Це може бути пов'язано як із частковим розкладанням ПШГ до оксидної фази так і з можливістю утворення комплексу пироксимолочної кислоти із сполуками Zn та Al.

Найнижчий вихід зафіксовано для зразку Zn-Ti-H₂O₂-9-20 який складає 49,6 %. На дифрактограмі цього зразку відсутні піки ПШГ (рис. 7.1), однак наявні чітко виражені піки оксиду цинку, тому можна зробити висновок, що різке зниження виходу для цього зразку зумовлено розпадом ПШГ до оксидної фази.

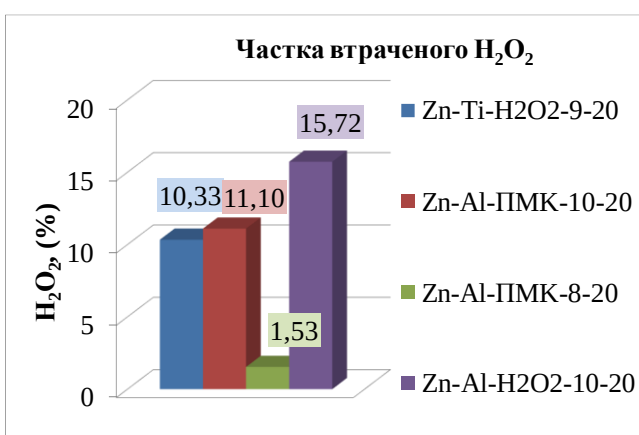
Зразок Zn-Ti-H₂O₂-9-20 має досить низьку якість як виходу так і вмісту водорозчинних домішок, однак ця спроба була тестовою і оптимізація процесу синтезу Zn-Ti ПШГ не була проведена, оскільки він не є цільовим продуктом.



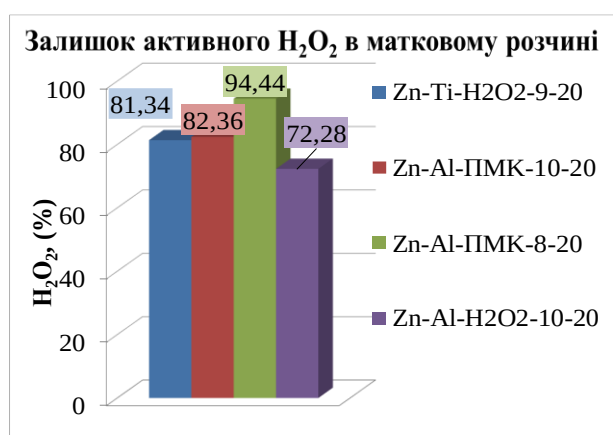
а



б



в



г

Рисунок 5.8 – Вивчення вмісту активного перекису водню, де: а – вміст активного перекису водню у сухому зразку; б – частка інтеркальованого активного перекису водню від загальної кількості введенного; в – частка втраченого активного перекису водню у ході синтезу; г – залишок активного перекису водню у матковому розчині після проходження синтезу.

Найбільшим вмістом водорозчинних домішок до промивання характеризується зразок Zn-Al-ПМК-10-20 – 26,1 %, що вказує на високу гідрофільність осаду. Також слід зазначити що зниження рН також веде до значного зниження вмісту водорозчинних домішок 16,5 % (Zn-Al-ПМК-8-20), а отже і до зменшення гідрофільності осаду, в наслідок чого у закритокомірчасту структуру ПШГ захоплюється менша кількість маткового розчину, що лишає по

собі побічні продукти синтезу після просушування. Можна зробити висновок, що за виходом продукту найбільш доречним є використання зниженого рН.

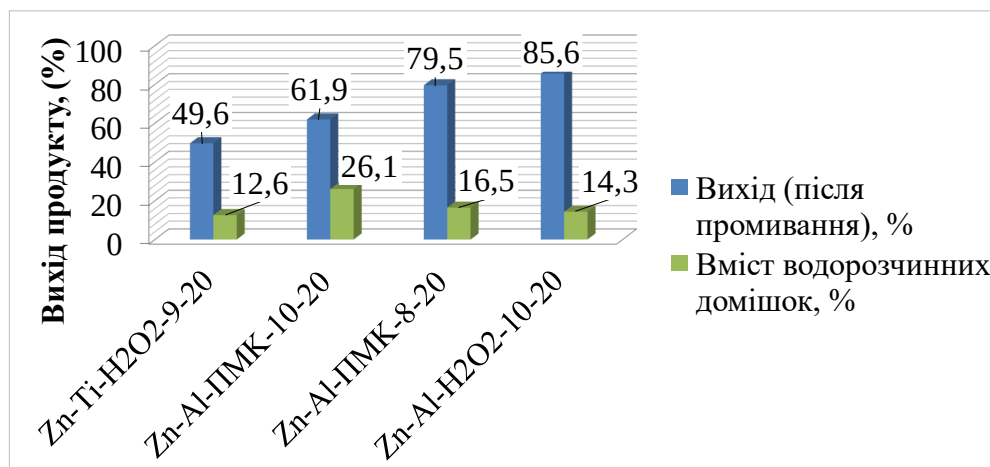


Рисунок 5.9 – Вихід ПШГ інтеркальованих перекисними сполуками.

5.3. Модифікація методики йодометричного визначення персульфат-аніону у рідких та твердих зразках.

У ході проведення дослідницької роботи класична методика йодометричного титрування (наведена у розділі 2.4.3. Йодометричне титрування та складання матеріального балансу), не дивлячись на її теоретичну обґрунтованість для даного аналізу, дала сумнівні результати із похибкою, що могла перевищувати 50 %. За результатами йодометричного титрування за класичною методикою вміст активної речовини у продукті не співпадав з теоретично прорахованим.

Для визначення причин, що передували цьому було проведено додаткові пошуки інформації щодо умов проведення реакції з $S_2O_8^{2-}$ для його кількісного визначення. Виявлено, що температура розкладання $S_2O_8^{2-}$ становить близько 50-60 °C, однак при низьких температурах реакція протікає з дуже низькою

швидкістю. Таким чином шляхом експериментального підбору було обрано оптимальною температурою 40 °С.

Відпрацювання методики:

Приготування розчину аналогічно стартовому. Оскільки сухий $K_2S_2O_8$ погано розчиняється, обрано готувати розчин із теплою водою; для попередження розкладання розчин приготувано при $t = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Для цього ємність із водою ($V=300$ мл) доведеною до необхідної температури було поставлено на магнітну мішалку, $m(K_2S_2O_8) = 2,200$ г на 0,5 л.

Після внесення сухого $K_2S_2O_8$ у підігріту воду, суміш перемішувалася протягом 5-10 хв.

В якості проби від отриманого розчину відібрано 5 мл проби ($V_{\text{проби}}$) градуйованою скляною піпеткою і перенесено у конічну колбу на 250 мл. Додано 10 мл кислоти (H_2SO_4 10 %).

Об'єм доводиться до 50 мл холодним дистилятом. Після цього необхідно додати 50 мл свіже закип'яченого дистиляту (приблизно 90 °С) і лишити закриту колбу на 5 хв в сушильній шафі (приблизно 50 °С).

Титрування проводилося за описаною вище методикою:

Після титрування отримано результати витраченого об'єму тіосульфату натрію: $V_1 = 14,4$ мл; $V_2 = 14,0$ мл; $V_{\text{спільне}} = 14,2$ мл.

Концентрацію досліджуваної активної речовини розраховано за наступною формулою:

$$C_{1/2}(S_2O_8^{2-}) = \frac{C_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3}}{V_{\text{проби}}} \quad (5.1)$$

де $C(Na_2S_2O_3)$ – концентрація тіосульфату натрію, 0,005 н.;

$V(Na_2S_2O_3)$ – об'єм тіосульфату натрію витрачений на титрування, мл;

$V(\text{проби})$ – об'єм проби взятий для титрування, 5 мл.

Так як $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ вимагає титрування при низьких температурах ($T \leq C$), після 5 хвилин відстоювання, 2 хвилини колба з титрованою речовиною охолоджується і при другому очікуванні 3 хвилини колба витримується у холоді.

Друга спроба титрування при очікуванні 5 хв з додатковими умовами зазначеними вище дала наступні результати: $V_1=12,2$ мл; $V_2=12,2$ мл; $V_{\text{спільне}}=12,2$ мл. Таким чином рівень похибки було знижено.

Можна зазначити, що вміст занижений від теоретично прорахованого і це може мати дві основні причини:

- 1) Неякісний реактив.
- 2) Реакція пройшла не до кінця.

Щоб перевірити яка причина є істинною було прийнято рішення продовжити перший час очікування у сушильній шафі до 10 хвилин. Було отримано наступні результати витраченого об'єму $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: $V_1 = 18,3$ мл; $V_2=18,3$ мл.

Отже, можна зробити висновок, що реакція не проходить до кінця при такому короткому терміні очікування. Таким чином було проведено серію титруванні із різними термінами очікування, для визначення оптимального часу.

Так як час очікування досить великий є вірогідність похибки визначення за рахунок утворення йоду при розкладанні HI , яка формується при взаємодії KI з сірчаною кислотою. Було проведено титрування нульової проби. Воно включає усі описані етапи, але без додавання речовини, що аналізується. При очікуванні 45 хв похибка $V_0 = 0,7$ мл. При очікуванні 40 хв похибка становить $V_0 = 0,2$ мл. Приймаємо до уваги та віднімаємо цю похибку від отриманих значень. Концентрацію персульфату при різних тривалостях витримки було перераховано із урахуванням об'ємів нульової проби. Результати представлені в таблиці 5.4.

На рисунку 5.10 наведено графік залежності концентрації персульфату від часу витримки. Згідно із результатами дослідження найбільш оптимальним часом

витримки є 40 хв, адже при цьому часі очікування результати титрування є максимально близькими до теоретичних даних з урахуванням похибки.

Таблиця 5.4 – Залежність результатів титрування від часу очікування.

Час очікування, хв	$C(S_2O_8^{2-})$, н
0	0
5	0,0122
10	0,0183
15	0,0205
20	0,0223
25	0,0257
30	0,0277
35	0,0303
40	0,0316
45	0,0337

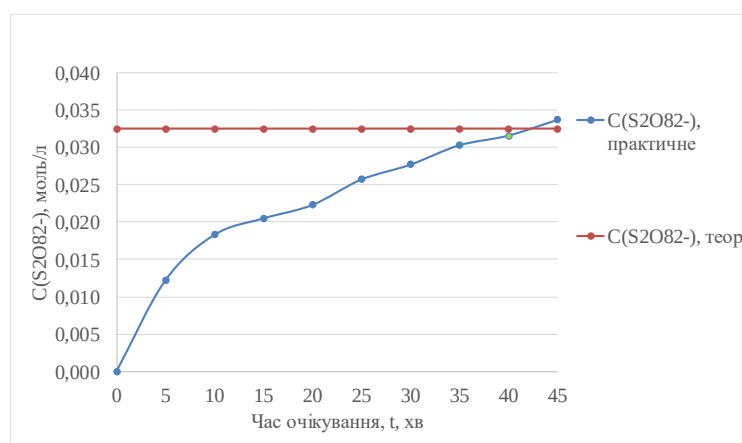


Рисунок 5.10 – Концентрація персульфату при різних тривалостях витримки.

Було проведено спроби визначення порядку реакції та константи швидкості реакції персульфату калію із калій йод. Для цього побудовано графіки із використанням залишкової концентрації $K_2S_2O_8$ та часу витримки в координатах реакцій 0 порядку ($C_{\text{зал}} = f(\tau)$), які зображені на рисунках 5.11 та 5.12, 1 порядку ($\ln(C_{\text{зал}}) = f(\tau)$), зображено на рисунку 5.13, і 2 порядку ($\frac{1}{C} = f(\tau)$), зображено на рисунку 5.14.

Для всіх графіків проведено лінію тренду у вигляді прямої, визначено формулу та середньоквадратичне відхилення. Виходячи з значень середньоквадратичного відхилення реакція персульфату калію з КІ має псевдоперший порядок або нульовий порядок.

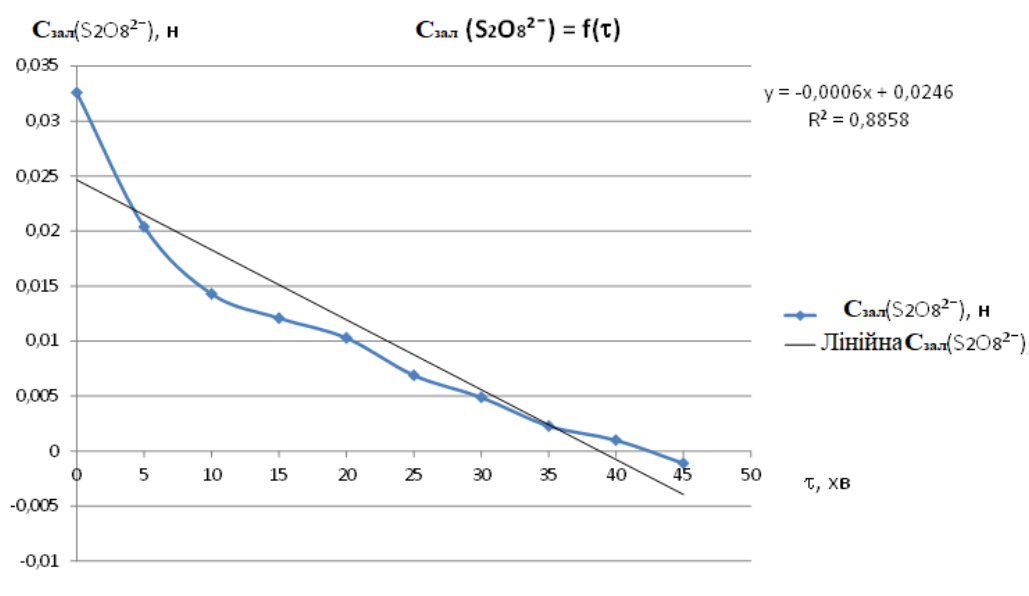


Рисунок 5.11 – Залежність залишкової концентрації $K_2S_2O_8$ від часу витримки в реакції нульового порядку.

На динамічній кривій залишкової концентрації від часу витримки було виявлено наявність двох ділянок з різним нахилом, тобто, з різними швидкостями. Було проведено лінеаризацію цих двох ділянок окремо і виявлено,

що до 10 хв реакція протікає зі швидкістю $1,8 \cdot 10^{-3} \frac{\text{моль} \cdot \text{л}}{\text{хв}}$. Однак після 10 хв швидкість знижується до $0,5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{моль} \cdot \text{л}}{\text{хв}}$. Слід зазначити, що на другій ділянці крива точно відповідає реакції нульового порядку. Ймовірно на першому участку крива характеризується псевдопершим порядком і ймовірно відбувається зміна механізму процесу.

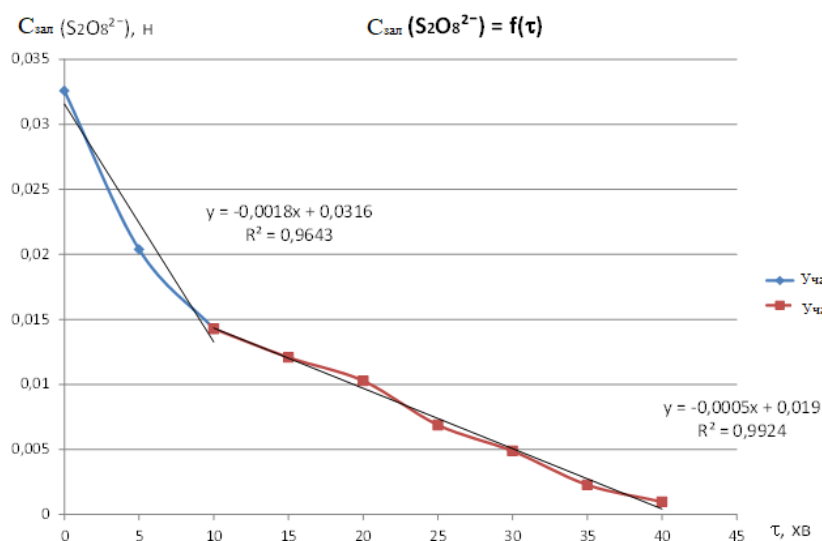


Рисунок 5.12 – Залежність залишкової концентрації $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ від часу витримки в реакції 0 порядку з поділенням на два участки.

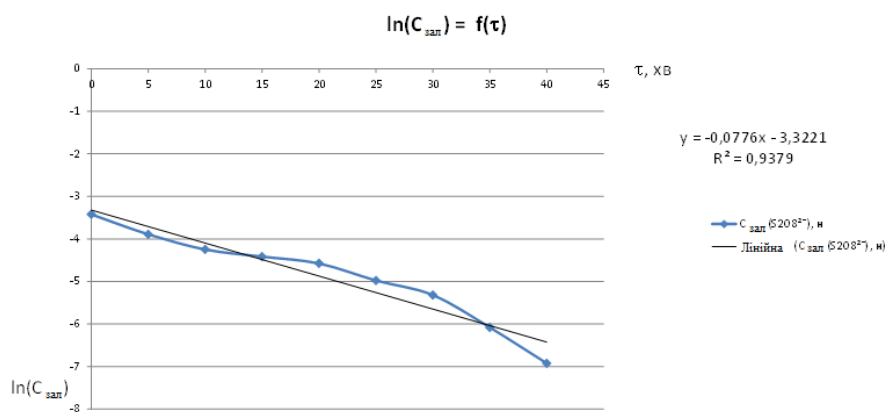


Рисунок 5.13 – Залежність залишкової концентрації $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ від часу витримки в реакції 1 порядку.

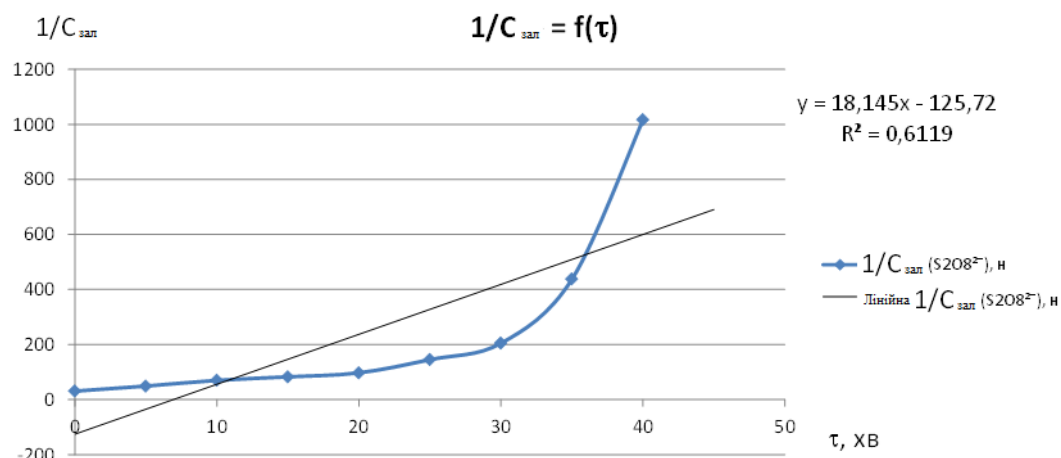


Рисунок 5.14 – Залежність залишкової концентрації $K_2S_2O_8$ від часу витримки в реакції 2 порядку.

В результаті вдосконалено методику вмісту персульфату та визначено, що час витримки для повного протікання реакції $K_2S_2O_8$ становить 40 хв. Всі подальші визначення персульфату проводились за вдосконаленою методикою. Ця методика підтверджується літературними джерелами [136]. Таким чином модифікована методика визначення $S_2O_8^{2-}$ в рідких та твердих речовинах буде мати вигляд:

1) Відбір проби титрованої речовини. Для розчинів за допомогою скляної піпетки відбирається проба яку поміщають у конічну колбу на 250 мл. Для сухих речовин: на аналітичних терезах відбирається точна наважка, масу якої необхідно записати. Наважку переноситься у конічну колбу на 250 мл, для повноти внесення наважки, човник необхідно триразово промити холодною дистильованою водою.

2) У розчин проби додається попередньо зважений (приблизно 1 г) сухий KI, приливається 10 мл H_2SO_4 (10 %), суміш доводиться до загального об'єму 50 мл холодною дистильованою водою. Також необхідно додати 50 мл гарячої

дистильованої води для дотримання умов проведення реакції. Розчин перемішується до повного розчинення сухих складових. Закрита колба залишається на 40 хв у сушильній шафі при температурі 50 °C.

3) Після очікування повинно з'явитися жовто-коричнєве забарвлення. Суміш охолоджується та титрується 0,005 Н розчином тіосульфату натрію. Титрант додається повільно по краплям при постійному перемішуванні суміші до появи слабко-жовтого забарвлення.

4) До слабко-жовтого розчину необхідно 2-6 крапель розчину крохмалю 1 % до появи темного синього забарвлення. Час очікування для повного проходження реакції – 3 хвилини.

5) Наступні краплі титранту додаються дуже повільно по одній до повного знебарвлення розчину.

6) Витрачений об'єм тіосульфату натрію записується.

7) Титрування проводиться кілька разів для кожного зразку для якнайбільш точного результату.

5.4. Характеристики ПШГ інтеркальованих аніоном персульфату.

На дифрактограмах ПШГ інтеркальованих персульфатом виявлено піки або рефлекси двох речовин $\text{Zn}(\text{OH})_2$ та ZnO . Враховуючи малу інтенсивність піків сполук алюмінію, можна припустити, що оксид цинку є не чистим оксидом, а частково являє собою подвійно-шаруватий оксид (ПШО), який в себе включає алюміній. ПШО може з'являтися в результаті термічного розпаду ПШГ до оксидної фази при просушуванні. Рефлекс $\alpha\text{-Zn}(\text{OH})_2$ відповідає не власне цій модифікації, а ПШГ, який має таку саму кристалічну решітку. Слід зазначити, що кількість та кристалічність оксидної фази у зразках синтезованих при 20 °C менше, ніж для зразків синтезованих при 40°C. Найбільш кристалічний оксид

цинку, вміст якого ймовірно є дуже високим, характерний для зразка Zn-Al-S₂O₈-10-40.

На дифрактограмі зразку Zn-Al-S₂O₈-8-20 виявлено чіткий пік при $2\Theta=13,1^\circ$. Можна зробити висновок, що в цьому зразку присутня α -модифікація гідроксиду цинку та відповідно Zn-Al ПШГ. Потрійний пік оксиду Zn присутній при $2\Theta=42^\circ$, однак інтенсивність піку значно нижча, і кристалічність нижча (рис. 5.15).

Зразок Zn-Al-S₂O₈-8-40 показує таку ж саму картину, однак рефлекси значно нижче, ніж у зразку Zn-Al-S₂O₈-8-20. Кристалічність невелика, окрім піку при $2\Theta=13,1^\circ$. Також пік невизначеної фази при $2\Theta=23^\circ$ є дуже розмитим (рис. 5.16).

У зразка Zn-Al-S₂O₈-10-20 спостерігається незначні рефлекси протягом усієї лінії графіку на дифрактограмі. Пік при $2\Theta=13^\circ$ неінтенсивний і характеризується низькою кристалічністю. Оксидні піки також є порівняно слабкими і відповідають більш рентгеноаморфній структурі (рис. 5.17).

На дифрактограмі зразку Zn-Al-S₂O₈-10-40 спостерігається чітко виражені піки Zn-Al ПШГ. Виявлено чіткий подвійний пік при $2\Theta=13^\circ$, який відповідає α -модифікації гідроксиду цинку та відповідно Zn-Al ПШГ. Цей пік вказує на наявність великої кількості низько кристалічного Zn-Al ПШГ. На дифрактограмі наявні чітко виражені піки оксиду цинку, особливо характеристичний потрійний пік при $2\Theta=42^\circ$, інтенсивності піків суттєво вищі і кристалічність також вища (рис. 5.18).

Таким чином можна зробити висновок, що усі зразки є біфазними системами із доволі високим вмістом оксидної складової кристалічність і кількість якої збільшується із підвищенням рН та температури, що може бути обумовлене частковим розкладом ПШГ до ПШО під впливом умов синтезу.

Вивчаючи міжплощинну відстань за основними характеристичними піками для кристалів зразків ПШГ інтеркальованих аніоном персульфату, можна побачити, що для всіх зразків присутній основний характеристичний пік (пік 2) (рис. 5.19).

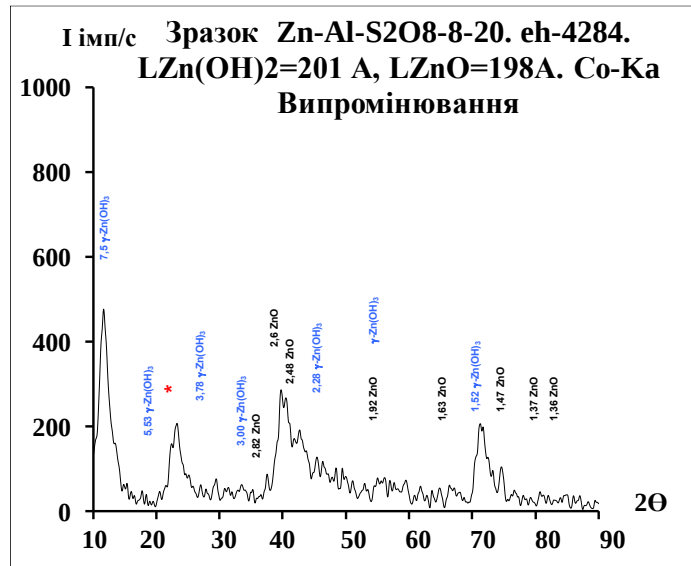


Рисунок 5.15 – Дифрактограма зразку Zn-Al-S₂O₈-8-20.

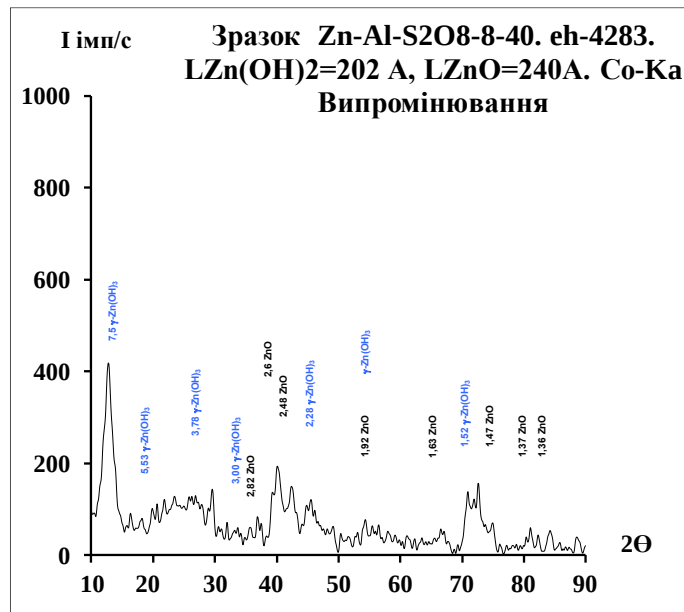
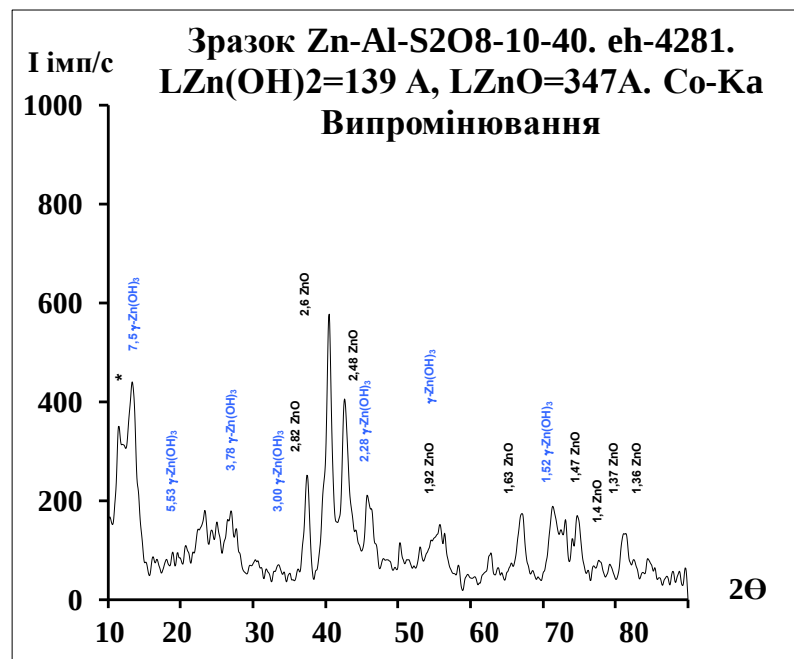
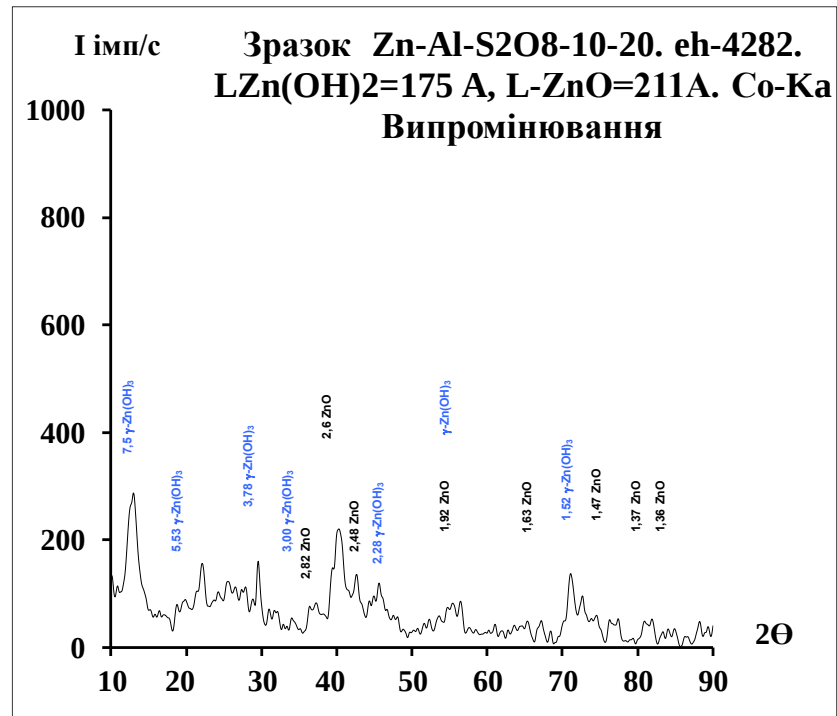


Рисунок 5.16 – Дифрактограма зразку Zn-Al-S₂O₈-8-40.



Зразок Zn-Al-S₂O₈-8-20 має два піки, що теоретично відповідають саме ПШГ. Основному характеристичному піку, відносна інтенсивність якого складає

98,88 %, належить міжплощинна відстань 8,86 Å. Це значення суттєво перевищує міжплощинну відстань характерну для ПШГ інтеркальованих нітратом або карбонат-аніоном, що може вказувати на значне входження аніону персульфату у міжплощинний простір ПШГ. Інший пік цього зразку характеризується значно зменшеною міжплощинною відстанню, що може вказувати на знижену кількість кристалічної води у цій фазі.

Зразку Zn-Al-S₂O₈-8-40 відповідає єдиний пік ПШГ фази, що характеризується високою відносною інтенсивністю (99,30 %) та значною міжплощинною відстанню – 8,03 Å. Хоч ця відстань і є помітно більшою ніж значення характерне для ПШГ інтеркальованих нітратом або карбонатом, воно нижче за значення по відповідному піку для зразка Zn-Al-S₂O₈-8-20. Причинами цього може слугувати знижений вміст інтеркальованої активної речовини, або інакше розміщення молекули персульфату у міжшаровому просторі.

Зразок Zn-Al-S₂O₈-10-20 характеризується наявністю двох піків, що теоретично мають відповідати різним фракціям ПШГ. Основний характеристичний пік (пік 2) має високу відносну інтенсивність (99,44 %) та характеризується міжплощинною відстанню 7,91 Å, що характерна для зразків інтеркальованих карбонат-аніонами. З високою імовірністю це вказує на низьке входження аніону персульфату. Однак цьому зразку також відповідає ще один пік (пік 1), що характеризується значно підвищеною міжплощинною відстанню – 10,07 Å. Цей пік характерний для деяких зразків нітрат-інтеркальованих ПШГ (Zn-Al-0,8-9-60 та Zn-Al-0.8-8-30), а також для деяких зразків інтеркальованих біологічно-активними аніонами, а саме: Zn-Al-NaOCl-8-40, Zn-Al-NaOBr-10-25 та n-Al-H₂O₂-10-20. Для цього зразку указаний пік також характеризується доволі високою відносною інтенсивністю 45,40 %, що вказує на значний вміст цієї складової, що вказує на певні зміни у процесі формування ПШГ у цих умовах синтезу.

Зразок $\text{Zn-Al-S}_2\text{O}_8\text{-10-40}$ має три піки, що вірогідно відповідають фазі ПШГ. Основний характеристичний пік (пік 2) має порівняно низьку відносну інтенсивність – усього 73,73 %, та малу міжплощинну відстань – 7,73 Å, що вказує на слабку інтеркаляцію персульфат аніону. Натомість два другорядні піки, а саме пік 1 та пік 3, мають значні відносні інтенсивності – 59,76 % та 51,61 %, а також підвищення значення міжплощинної відстані, що дорівнюють 9,01 Å та 8,56 Å відповідно. Вірогідно піку 1 відповідає ПШГ із підвищеним вмістом кристалічної води, однак причини виникнення піку 3 є невідомими і вимагають додаткового вивчення, імовірно цьому піку відповідає фаза ПШГ в структуру якого міг інтеркалюватися саме персульфат.

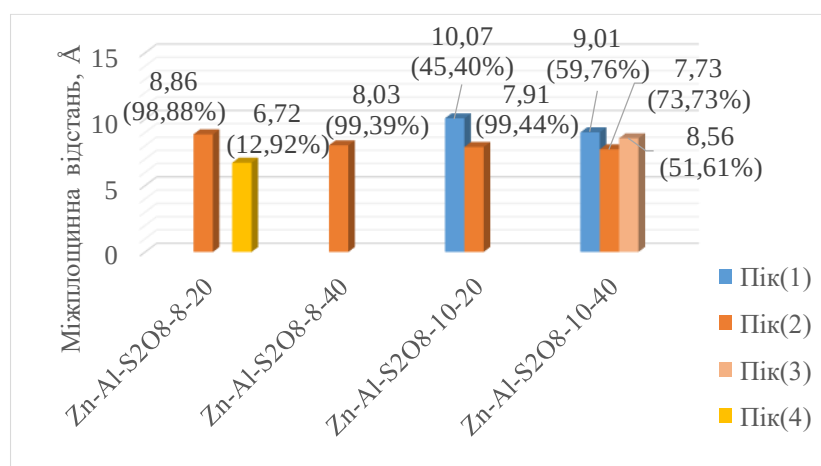


Рисунок 5.19 – Міжплощинна відстань за основними характеристичними піками для кристалів зразків ПШГ інтеркальованих аніоном персульфату. У дужках наведена відносна інтенсивність піків (%).

Аналізуючи результати дослідження кристалічності отриманих зразків, можна зауважити, що усі зразки мають середню кристалічність (рис. 5.20). Розглядаючи отримані значення, слід зауважити, що при рН 8 вплив температури майже відсутній, розміри кристаліту для зразків $\text{Zn-Al-S}_2\text{O}_8\text{-8-20}$ та $\text{Zn-Al-S}_2\text{O}_8\text{-8-40}$ склали 201 Å та 202 Å. Однак при температурі рН 10 вплив температури є

значним, із підвищенням температури розмір кристаліту зменшується із 175 Å до 139 Å для зразків Zn-Al-S₂O₈-10-20 та Zn-Al-S₂O₈-10-40 відповідно. Також загалом можна зробити висновок, що підвищення рН сприяє зниженню кристалічності. Причинами цього може слугувати знижена швидкість кристалізації і утворення більш аморфного осаду.

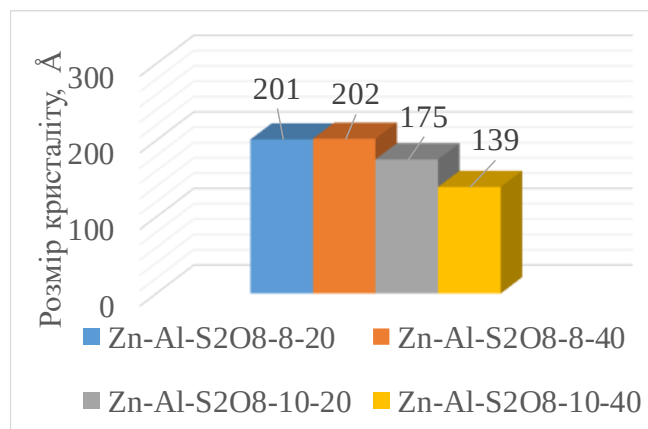


Рисунок 5.20 – Розміри кристаліта для площини (003), розраховані за дифрактограмами зразків ПШГ інтеркальованих аніоном персульфату.

З метою визначення закономірностей протікання синтезів було проведено візуальні спостереження за кожним з проведених експериментів. Результати візуальних спостережень було винесено до таблиці 5.5. У ході синтезів помічено відсутність сторонніх запахів, що свідчить про стабільність аніону персульфату при заданих умовах і про відсутність значного його розкладання.

Найбільшою швидкістю фільтрування – усього 12 хвилин характеризувався зразок Zn-Al-S₂O₈-10-40, у купі із значним осіданням можна зробити висновок про відсутність явища седиментації, натомість утворювався зразок з великою швидкістю кристалізації і низькою гідрофільністю, що дещо протирічить результатам вивчення кристалічності. Натомість можна казати про формування ПШО, що збігається із результатами рентгенофазового аналізу (рис. 5.18).

Найдовше фільтрувався зразок $\text{Zn-Al-S}_2\text{O}_8\text{-8-40}$, що вказує на значну гідрофільність осаду, для якого при фільтрування спостерігалось явище самоущільнення.

Зразки отримані при температурі $20\text{ }^\circ\text{C}$ відрізняються стабільністю рН та значною швидкістю фільтрування. Зразок $\text{Zn-Al-S}_2\text{O}_8\text{-8-20}$ відносно легко піддавався подрібненню, що вказує на певну зручність його отримання.

Таблиця 5.5 – Візуальні спостереження за перебігом синтезів зразків Zn-Al ПШГ, інтеркальованих аніоном персульфату.

№	Зразок	Візуальні спостереження
1	$\text{Zn-Al-S}_2\text{O}_8\text{-8-20}$	Розчин поступово мутнішав. Вираженого запаху не помічено. рН легко піддавався регулюванню. Час титрування – 15 хвилин.
2	$\text{Zn-Al-S}_2\text{O}_8\text{-10-20}$	Розчин поступово мутнішав. рН стабільно зростав і легко піддавався регулюванню. Час фільтрування – 18 хвилин. Готовий зразок до промивання був дуже твердим і важко піддався подрібненню.
3	$\text{Zn-Al-S}_2\text{O}_8\text{-8-40}$	Розчин помутнішав дуже швидко. рН – нестабільний і важко піддавався регулюванню. Фільтрування відбувалося повільно – 27 хвилин. Висушений зразок характеризується високою міцністю.
4	$\text{Zn-Al-S}_2\text{O}_8\text{-10-40}$	У розчині не видно окремих часток. рН був відносно стабільним. Час фільтрування -12 хвилин, що перевищує швидкість попередніх зразків. Седиментація більш інтенсивна ніж у попередніх

		осадів. Висушений осад надзвичайно твердий і повністю перетерти його не вдалося.
--	--	--

У ході дослідження седиментаційних властивостей отриманих зразків визначено, що зразки $\text{Zn-Al-S}_2\text{O}_8\text{-20-8}$ та $\text{Zn-Al-S}_2\text{O}_8\text{-20-10}$ характеризуються найнижчою швидкістю седиментації, таким чином значення відносної висоти шару осаду для них склало 86 % від початкової висоти (рис. 5.21). У купі із високою швидкістю фільтрації це може вказувати на розрив шарів ПШГ в наслідок ексфоціації під дією умов синтезу, або аніону персульфату як окисника.

Визначено, що зразок $\text{Zn-Al-S}_2\text{O}_8\text{-40-10}$ характеризується найбільшим зниженням висоти шару осаду – за 30 хвилин висота склала лише 55,3 % від початкової. Зразок $\text{Zn-Al-S}_2\text{O}_8\text{-8-40}$ також демонструє значне осідання, до 73,9 % від початкової висоти, що вказує на утворення більш ущільнених часток осаду, що на додачу є менш гідрофільними.

Зразок $\text{Zn-Al-S}_2\text{O}_8\text{-10-40}$ є найбільш оптимальним з точки зору технології та буде найлегше фільтруватись. Однак висловлено припущення, що при синтезі при температурі 20 °C відбувається ексфоціація (розшаровування гідроксиду), що дає додаткові можливості для синтезу речовин із вищим вмістом активної речовини, що також представляє інтерес.

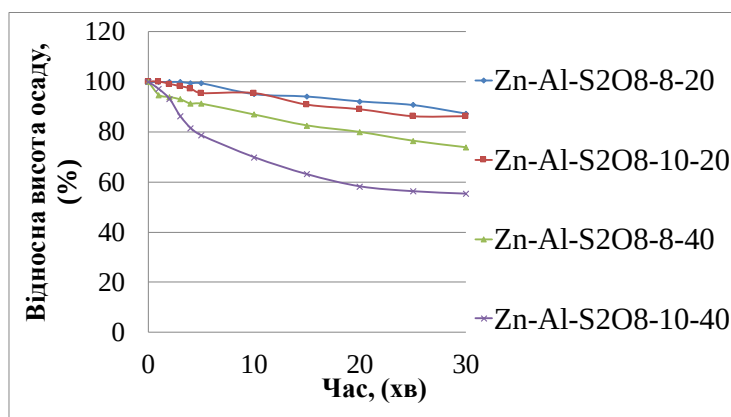


Рисунок 5.21 – Відносна висота шару осаду.

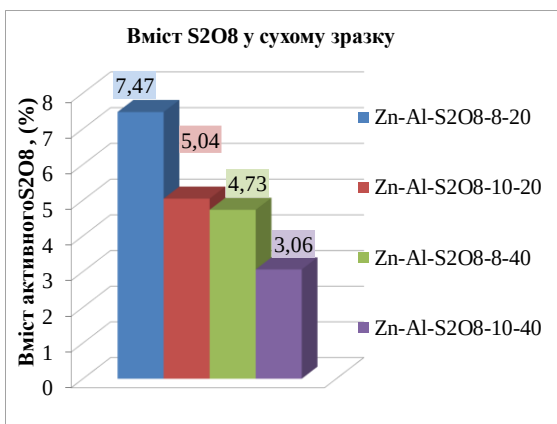
Вміст персульфат-аніону в зразку теоретично має залежати від кристалічності зразку та ступені його розкладання до оксидної фази, таким чином результати загалом узгоджуються із результатами рентгенофазового аналізу та дослідження кристалічності. Слід зазначити, що усі зразки продемонстрували значний вміст активної речовини, достатній для використання їх у якості дезінфектантів.

Виявлено, що найбільший вміст персульфат-аніону в перерахунку на S_2O_8 , виявлено у зразку Zn-Al- S_2O_8 -8-20, а саме 7,47 % (рис. 5.22, а), причинами такого високого вмісту може бути вища стабільність аніону персульфату у заданих умовах, а також можливість більшого його входження за рахунок входження більшої кількості його разом із матковим розчином у розірвані шари осаду в наслідок ексfolіації. Дещо нижчий вміст показують зразки Zn-Al- S_2O_8 -10-40 – 6,88 % та 5,04 % для Zn-Al- S_2O_8 -10-20. Найнижчий показник, усього 4,73 %, показує Zn-Al- S_2O_8 -8-40. Слід зазначити що всі зразки були синтезовані в присутності чистого пероксодисульфату калію і наявність S_2O_8 свідчить про наявність молекул S_2O_8 саме в кристалічній решітці ПШГ.

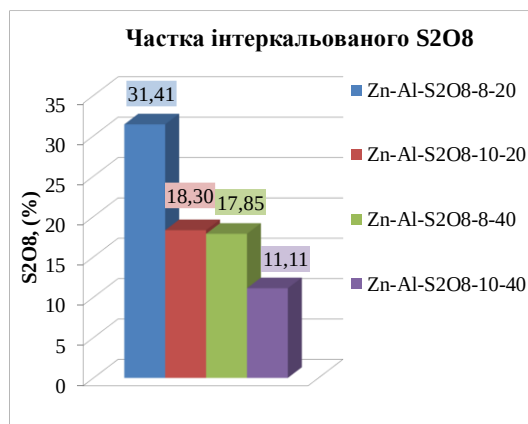
Показано, що найнижчі рівні вмісту персульфату характерні для зразків Zn-Al- S_2O_8 -8-40 та Zn-Al- S_2O_8 -10-20, які мають найнижчу кристалічність.

Проведені розрахунки показали, що найвищий показник інтеркаляції демонструє Zn-Al- S_2O_8 -8-20 – 31,41 %. Найнижчі показники демонструють зразки Zn-Al- S_2O_8 -20-10 та Zn-Al- S_2O_8 -40-8 – 18,30% та 17,85% відповідно (рис. 5.22, б), що повністю узгоджується із результатами вивчення вмісту активної речовини, наведеними вище.

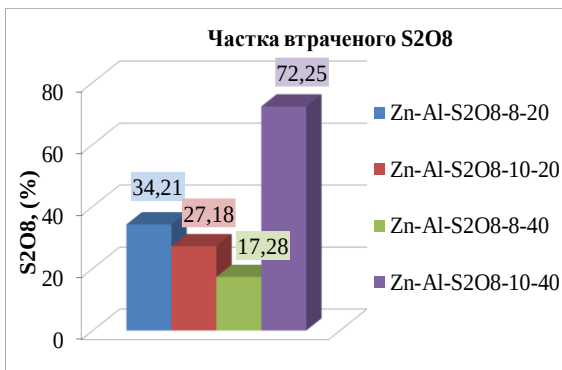
Визначено, що достатньо великий відсоток персульфату залишається в матковому розчині до 56,1 % (у зразках Zn-Al- S_2O_8 -10-20, Zn-Al- S_2O_8 -8-40, Zn-Al- S_2O_8 -10-40) (рис. 5.22, г).



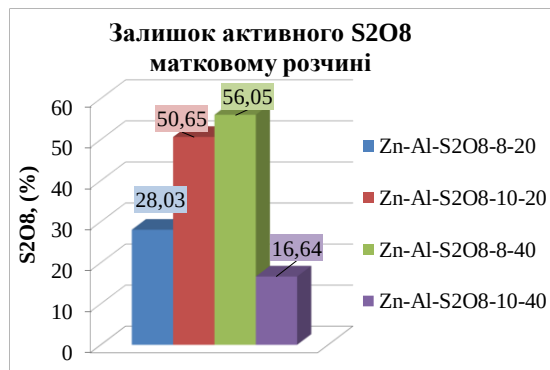
а



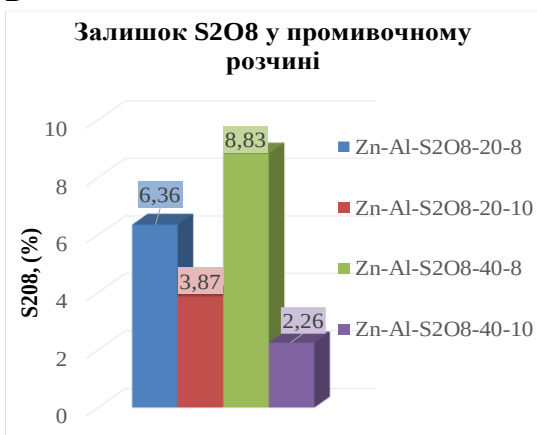
б



в



г



д

Рисунок 5.22 – Вивчення вмісту персульфату, де: а – вміст активного персульфату у сухому зразку; б – частка інтеркальованого персульфату від загальної кількості введенного; в – частка втраченого активного персульфату у ході синтезу; г – залишок активного персульфату у матковому розчині після проходження синтезу, д – залишок активного персульфату у промивному розчині.

В той же час для зразку Zn-Al-S₂O₈-20-8 кількість персульфату в матковому

розчині значно нижче – 28,03 %. Для цього ж зразка характерно високий відсоток розкладання персульфату під час синтезу та висушування – 34,21 %, а також найвищий відсоток інтеркалювання – 31,41 %. Це вказує, що при синтезі з рН 8 та температурі 20 °С, основна частина персульфату або інтеркалюється в ПШГ, або розкладається при синтезі, що ймовірно і призводить до ексfolіації. Виявлено, що у зразку Zn-Al-S₂O₈-8-40 найбільша частина персульфату залишається у матковому та промивному розчині а саме 56,05 % та 8,83 % відповідно, що вказує на високу стабільність персульфат-аніону у цих умовах (рис. 7.22, в, д).

За результатами вивчення вмісту активної речовини можна вважати зразок Zn-Al-S₂O₈-20-8 найбільш перспективним для подальшого використання у якості твердого дезінфектанту.

Усі зразки отриманих ПШГ інтеркальованих аніоном надсульфату демонструють гарний вихід у межах 76,63 - 85,11 %. Найвищий вихід демонструє зразок Zn-Al-S₂O₈-8-20 – 85,11 %, найнижчий характерний для зразку Zn-Al-S₂O₈-10-20. Однозначний вплив умов синтезу на вихід продукту не виявлено (рис. 5.23).

Однак варто зазначити, що присутній вплив умови синтезу на вміст водорозчинних солей у отриманих осадах. Чітко прослідковується тенденція до зниження вмісту водорозчинних домішок солей із підвищенням температури та рН, о збігається із результатами дослідження впливу рН на нітрат-інтеркальовані ПШГ (рис. 3.22) однак протирічить результатам вивчення температури (рис. 3.29).

Найменший показник має зразок Zn-Al-S₂O₈-10-40, вміст водорозчинних солей в якому складав лише 7,14 %, що вказує на низьку гідрофільність осаду. Враховуючи його низьку кристалічність та високий вміст оксидної фази, можна зазначити що його губчаста структура могла бути малорозвиненою, що призвело

до того що невелика частка маткового розчину, що містить у собі побічні продукти реакції була захоплена у осад. Зразки Zn-Al-S₂O₈-8-20 та Zn-Al-S₂O₈-8-40 мають найбільший вміст водорозчинних домішок, а саме 28,60 % та 24,24 %, що вказує на високу гідрофільність отриманих осадів, що підтверджує явище ексfolіації.

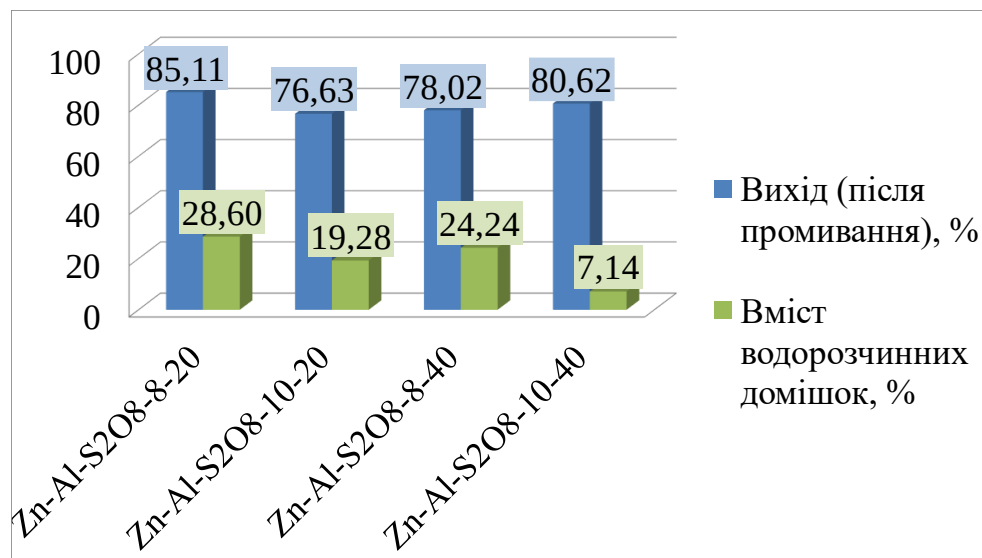


Рисунок 5.23 – Вихід ПШГ інтеркальованих аніоном персульфату.

Розглянуті в цьому розділі результати вивчення властивостей зразків Zn-Al ПШГ інтеркальованих перекисними сполуками отриманих при різних умовах синтезу дозволяють зробити наступні висновки і узагальнення [145, 146]:

- вивчення фазового складу та кристалічності зразків дозволяє стверджувати, що більшість зразків є ПШГ із значним вмістом оксидної фази, що мають середні розміри кристаліту від 334 Å (Zn-Al-ПМК-8-20) до 139 Å (Zn-Al-S₂O₈-10-40). Розглядаючи міжплощинну відстань за основним характеристичним піком ПШГ визначено відсутність входження аніону пероксимолочної кислоти у міжшаровий простір, оскільки міжплощинна відстань не перевищує 7,85 Å. Для зразків інтеркальованих аніоном персульфату зафіксовано значне збільшення міжплощинної відстані, що

вказує на високу схильність аніону персульфату до інтеркаляції. Найбільше значення міжплощинної відстані зафіксовано для зразку Zn-Al-S₂O₈-8-20 – 8,86 Å;

- вивчення седиментаційних властивостей підтверджує явище ексfolіації для зразків Zn-Al-ПМК-8-20 та Zn-Al-H₂O₂-8-20, адже вони характеризуються найменшим осіданням за 30 хвилин очікування, лише до 85,6 % та 87,5 % від початкової висоти відповідно. Показано, що синтез при більш високому рН у присутності пероксимолочної кислоти призводить до збільшення інтенсивності седиментації. Для зразків інтеркальованих персульфатом із підвищенням температури характерно збільшення інтенсивності осідання часток, найменш виражена седиментація характерна для зразків отриманих при 20 °С, зниження шару осаду відбулося лише до 86 % від початкової висоти;
- для кількісного визначення аніону персульфату, було вдосконалено методику його йодометричного визначення. Визначено порядок реакції персульфату калію із калій йод, показано що до 10 хв реакція протікає зі швидкістю $1,8 \cdot 10^{-3}$ (моль·л)/хв, після 10 хв швидкість знижується до $0,5 \cdot 10^{-3}$ (моль·л)/хв. Тож на першому участку реакція відповідає псевдопершому порядку, а на другому – псевдонульовому;
- найвищій вміст активного компоненту зафіксовано для зразків Zn-Al-H₂O₂-10-20, а саме 3,22 %, та 7,47 % для Zn-Al-S₂O₈-8-20. Вперше показано входження у структуру ПШГ власне перекису водню, що замістив 29,8 % молекул води. Показано, що підвищення рН та температури негативно впливає на входження аніону персульфату у структуру ПШГ, що узгоджується із результатами вивчення фазового складу та міжплощинної відстані;

- Вивчення виходу продукту показало, що усі зразки персульфат-інтеркальованих ПШГ мають високий вихід від 76,63 % до 85,11 %. Найбільший вихід демонструє зразок Zn-Al-S₂O₈-8-20. Зразки осаджені у присутності пероксимолочної кислоти та перекису водню показали дещо знижені результати виходу, однак це може бути пов'язано із негативним впливом умов синтезу та присутності власне аніону пероксимолочної кислоти. Отже при підвищенні pH вихід зразків Zn-Al-ПМК падає з 79,5 % (pH 8) до лише 61,9 % (pH 10), у купі із підвищенням вмісту водорозчинних домішок з 16,5 % до 26,1 %, можна зробити висновок про значний залишок непрореагованих компонентів. Натомість найкращій вихід 85,6 % демонструє зразок Zn-Al-H₂O₂-10-20, осаджений у присутності лише вільного перекису водню.

РОЗДІЛ 6

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ СИНТЕЗУ ТА ХАРАКТЕРИСТИК БІОЛОГІЧНО-АКТИВНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ Zn-Al ПШГ, ІНТЕРКАЛЬОВАНИХ ОРГАНІЧНИМИ СПОЛУКАМИ

Важливими складовими косметичних засобів є пігментовані компоненти. Пігменти можуть бути природними, штучними або синтетичними, мати неорганічну (мінеральну) або органічну природу. Серед мінеральних пігментів найпоширенішими є сполуки сольової та оксидної природи. Неорганічні пігменти мають високу колірну стійкість, але мають вузьку гаму кольорів. Органічні пігменти характеризуються широким набором кольорів, проте мають низьку стабільність до сонячного світла.

Органо-неорганічні гібридні матеріали поєднують переваги як органічних, так і неорганічних пігментів. Серед пігментів подібного типу найперспективнішими є подвійно-шаруваті гідроксиди, інтеркальовані аніонними барвниками.

Природні барвники із складу прянощів часто є біологічно-активними речовинами, що представляють великий інтерес у якості компонентів для косметичних засобів. Сафлор красильний знайшов широке застосування у харчовій та косметичній промисловості як фарбувальний компонент, на основі якого отримуються барвники від жовтого до червоного кольору, що є абсолютно безпечними. Окрім можливості виступати у ролі барвника, сафлор красильний також характеризується своєю біологічною активністю. У косметології сафлорова олія використовується як компонент, що зміцнює та пом'якшує шкіру, позитивно впливає на її еластичність за рахунок нормалізації клітинних функцій та покращення кровообігу. Також вона має протизапальну дію, високу вологостримуючу здатність та здатність проникати у глибокі шари шкіри,

завдяки чому олія сафлору красильного служить активним провідником інших компонентів косметичних засобів у більш глибокі шари шкіри.

6.1. Характеристики ПШГ інтеркальованих картаміном і його похідними із настою прянощів.

Для вивчення можливості отримання ПШГ інтеркальованих картаміном і його похідними із настою прянощів було проведено синтез за стандартною методикою з використанням настою сафлору. Настій прянощі (екстракт фарбувального сафлору) було приготовано шляхом додавання наважки прянощі в дистильовану воду з температурою 90 °C з витримкою протягом 1 години при підтримці температурного режиму. Перед синтезом настій фільтрували від прянощів. Після цього в отриманому настої розчиняли необхідну кількість нітратів цинку та алюмінію (за молярного співвідношення $Zn^{2+}:Al^{3+}=3:1$).

Для синтезу зразків Zn-Al-(природний харчовий барвник) ПШГ, розчин луку додавали до розчину настою прянощі з нітратами цинку та алюмінію при температурі 80 °C до досягнення рН=10. Таким чином отримано зразок із маркуванням Zn-Al-ST-10-80.

На дифрактограмі зразку Zn-Al-ST-10-80 виявлено чітко виражені піки кристалічної решітки α -модифікації $Zn(OH)_2$, які відповідають Zn-Al ПШГ. Так само виявлено піки при $2\Theta=41^\circ$ і 56° , які одночасно відповідають оксидній фазі типу ZnO і гідроксидній фазі ПШГ (рис. 6.1). Пік при $2\Theta=41^\circ$ є одинарним, а не триплетом, що вказує на наявність фази не чистого оксиду цинку, а, вірогідно, ПШО. Варто зазначити про наявність аморфної або рентгеноаморфної складової, на що вказує наявність розмитого піку в ділянці кутів $2\Theta=10-18^\circ$. Також на дифрактограмі зразка виявлено пік неідентифікованої фази, який позначено *.

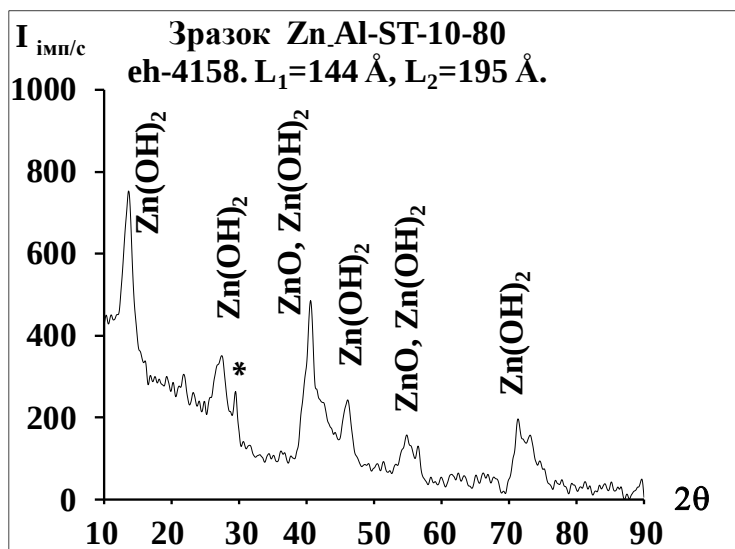


Рисунок 6.1 – Дифрактограма зразку Zn-Al-ST-10-80.

Міжплощинна відстань за основним характеристичним піком для кристалів зразку Zn-Al-ST-10-80 складає 7,24 Å, при відносній інтенсивності піку 99,27 %. Міжплощинна відстань є надзвичайно малою, при чому значно меншою ніж зафіксоване значення для зразків Zn-Al нітратних ПШГ, для яких характерними є 7,50 – 7,56 Å (рис. 3.11). Оскільки молекула картаміну ($C_{43}H_{42}O_{22}$) має значні розміри, було б очікувано що для зразку міжплощинна відстань буде значно збільшеною, порівняно з іншими зразками однак результати протирічать цьому припущенню. Причинами цього явища можуть бути: знижена кількість кристалічної води у структурі із планарним розташуванням молекул картаміну та його похідних в міжшаровому просторі, дуже малий ступінь інтеркаляції активного компоненту, або неповне входження молекул у міжшаровий простір, однак закріплення їх у структурі ПШГ в наслідок значної сорбції їх по поверхні та утримання там за рахунок ковалентних зв'язків у процесі формування ПШГ.

Визначення розміру кристаліту для площини (003), розрахований за дифрактограмами зразку ПШГ, інтеркальованого картаміном і його похідними із настою прянощів, дає можливість стверджувати, що зразок має середній розмір

кристаліту – 144 Å, що вказує на низьку швидкість кристалізації первинної аморфної частки ПШГ і певну аморфність його сформованої структури (рис. 6.3).

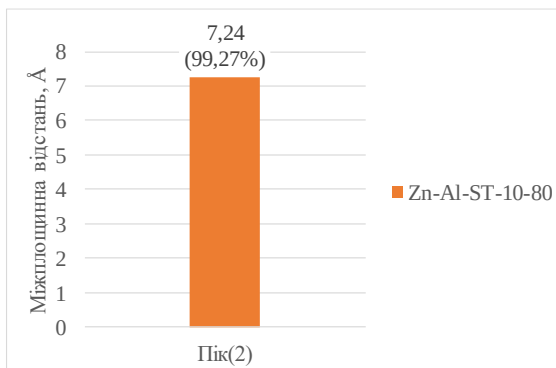


Рисунок 6.2 – Міжплщинна відстань за основними характеристичними піками для кристалів зразків ПШГ, інтеркальованого картаміном і його похідними із настою прянощів.

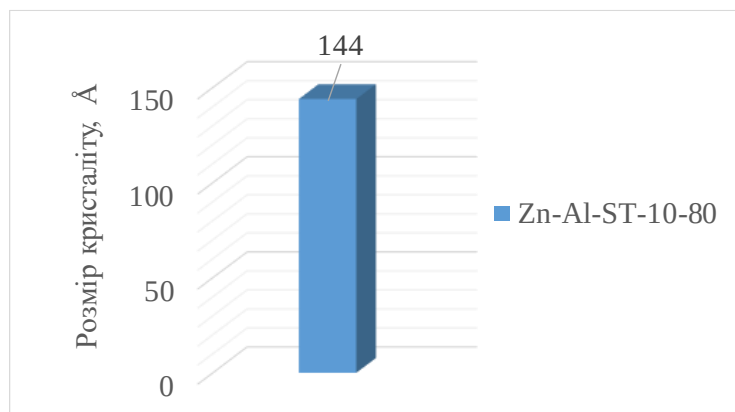


Рисунок 6.3 – Розміри кристаліта для площини (003), розраховані за дифрактограмами зразку ПШГ, інтеркальованого картаміном і його похідними із настою прянощів.

Зразок ПШГ синтезований у середовищі настою сафлору після осаджування лишає по собі слабко забарвлений матковий розчин (рис. 6.4, а), що свідчить про повноту інтеркаляції біологічно-активних аніонів з настою, що суперечить припущенню про неповне входження активного компоненту,

висунутому при вивченні міжплощинної відстані. Після фільтрування отриманий осад мав яскраве жовто-коричнєве забарвлення (рис. 6.4, б).

Визначення виходу продукту не проводилося, оскільки визначити повноту вилучення картаміну і його похідних з настою було неможливо.



а б

Рисунок 6.4 – Візуальні спостереження за зразком Zn-Al-ST-10-80, де: а – осад одразу після синтезу і осадження; б – осад після фільтрації від маткового розчину.

Сухий розмелений зразок Zn-Al ПШГ, синтезований у середовищі настою сафлору, має темний оранжево-коричневий колір. Такий колір осаду суперечить кольору барвників сафлору, основними з яких є флавоноїди картаміну (червоний), картамідин (червоно-помаранчевий) і Safflor Yellow A (жовтий). Відомо, що флавоноїди досить легко гідролізуються за підвищеної температури з відщепленням вуглеводних залишків, при цьому колір речовини змінюється в бік більш темного, коричневого. Дослідження кольірних характеристик підтвердило візуальні характеристики кольору зразка.

Значення хроматичного компоненту а складає 12, що вказує на незначне зміщення у бік червоного (рис. 6.5 а). Значення хроматичного компоненту b – 53,

характеризує значне зміщення координати кольору у бік жовтого (рис. 6.5 б). Значення світлоти L , що може знаходитись у межах від 0 до 100, складає лише 43 (рис. 6.5 в), однак насиченість кольору є відносно високою – 54 (рис. 6.5 г), що вказує на доволі значну яскравість і незначну розбіленість отриманого пігменту.

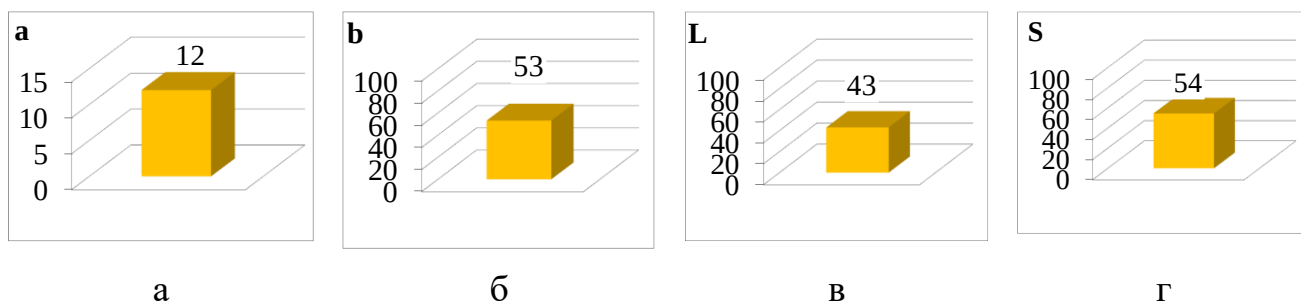
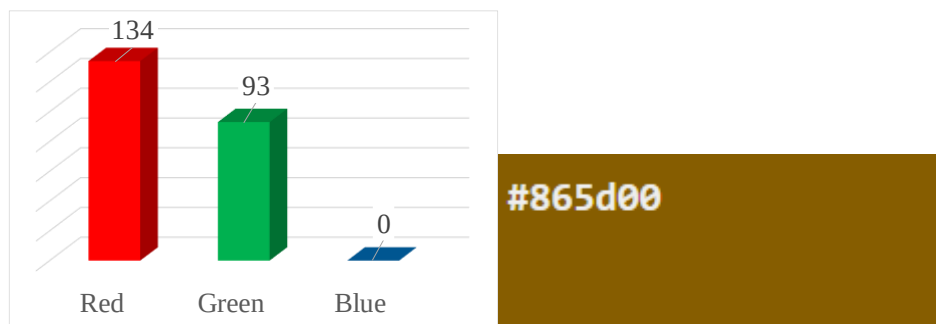


Рисунок 6.5 – Кольорові характеристики (в координатах колірної моделі CIE 1976 L^*a^*b) гель-лаку із зразком Zn-Al-ST-10-80; параметри колірних характеристик: а – хроматичний компонент а; б - хроматичний компонент b; в – L (Світлота); г – S (Насиченість кольору).

Одержані результати вивчення кольорових характеристик у системі CIE 1976 L^*a^*b конвертовано у координати колірної моделі RGB (рис 6.6). Визначено, що найбільший внесок має саме червоний компонент, значення R складає 134, менший вплив має зелений компонент – значення $G=93$. Одержаний колір по суті є сумішшю червоного і зеленого, без долі синього компоненту.

Визначені характеристики кольору дозволяють додатково використовувати отриманий пігмент в складі косметичних засобів: коригуючих пудр та тіней для повік. Наявність біологічно-активних інтеркальованих аніонів при виділенні поту на шкірі вірогідно призведе до аніонного обміну із вивільненням вищезгаданих біологічно-активних речовин, що може позитивно впливати на шкіру, на її стан та зовнішній вигляд.



а

б

Рисунок 6.6 – Кольорові характеристики (в координатах колірної моделі RGB) гель-лаку із зразком Zn-Al-ST-10-80: а – кольорові характеристики, б – спроектований за координатами колір.

Розглянуті в цьому розділі дані дозволяють зробити наступні висновки і узагальнення [22]:

- показана можливість синтезу Zn-Al ПШГ у середовищі настою сафлору красильного, з метою інтеркаляції у його міжшаровий простір картаміну і його похідних;
- визначено, що кристалічній решітці зразку відповідає структура α -модифікації $\text{Zn}(\text{OH})_2$, яка також відповідає структурі ПШГ. Виявлено значний вміст оксидної фази та міжплощинну відситань на рівні 7,24 Å;
- проведено візуальні спостереження за перебігом синтезу Zn-Al ПШГ у середовищі настою сафлору красильного. Зафіксовано значне знебарвлення маткового розчину, що вказує на значне вилучення картаміну та його похідних із настою;
- проведено вивчення колірних характеристик у системі CIE 1976 $L^*a^*b^*$, показано, що отриманий пігмент є відтінком жовто-червоного із низькою світлотою і середньою насиченістю кольору. Перераховано кольорові характеристики у систему RGB. Визначено, що показники дорівнюють: $R=134$, $G=93$, $B=0$, що відповідає колірній суміші червоного та зеленого.

РОЗДІЛ 7

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЧНИХ СХЕМ І ОЦІНКА ВИТРАТ НА ВИРОБНИЦТВО

7.1. Основні стадії і технологічні схеми одержання біологічно-активних матеріалів на основі ПШГ інтеркальованих активними аніонами.

На базі проведених дослідів розроблено принципові технологічні схеми для одержання біологічно-активних матеріалів на основі Zn-Al ПШГ інтеркальованих активними компонентами аніонної природи. Створено двох та трьохпотокові схеми, модифіковані в залежності від властивостей біологічно-активного компоненту (додаток Д).

Процес одержання біологічно-активних матеріалів на основі Zn-Al подвійно-шаруватих гідроксидів складається з кількох основних стадій:

- Підготовка розчинів реагентів: солей-прекурсорів, гідроксиду натрію та інтеркальованого компоненту.
- Синтез осаду Zn-Al ПШГ, інтеркальованого біологічно-активними аніонами.
- Післяобробка одержаного осаду (промивання, фільтрування, просушування, перемелювання, просів, фасування та пакування).

Для одержання Zn-Al ПШГ інтеркальованих гіпохлорит та гіпоброміт аніонами складено двопотокову схему, де один потік – це розчин суміші солей металів «господаря» та «гостя», а другий – лужний розчин з розчиненим біологічно-активним компонентом, наведену на рисунку 7.1. Опис потоків наведено у таблиці 7.1, перелік апаратів занесено у таблицю 7.2.

Із бункерів для зберігання сухих компонентів 1 на ваги 2 подаються сухі компоненти: кристалогідрати нітратів цинку та алюмінію та гідроксиду натрію

(потоки 30, 31 та 32) для зважування необхідної кількості. Зважені сухі компоненти подаються у резервуари з мішалками 3, де розчиняються у дистильованій воді (потік 1). У резервуар з мішалкою 3 до нерозведеною розчину гідроксиду натрію із резервуару для зберігання рідких компонентів 12 подається концентрат гіпохлориту (гіпоброміту) натрію (потік 33). Після додавання гіпохлориту (гіпоброміту) натрію у розчин гідроксиду, об'єм доводиться до необхідного дистильованою водою (потік 1).

Приготовані розчини із резервуарів з мішалками 3 подаються насосами-дозаторами 11 до реактору з мішалкою і підтримкою температури 4. Розчини солей нітратів цинку та алюмінію (потік 34) та розчин гідроксиду натрію та гіпохлориту (гіпоброміту) натрію (потік 35) з однаковою швидкістю. Температура у реакторі 4 підтримується за рахунок циркуляції у рубашці реактора гарячої води (потік 48) із подальшим виведенням її (потік 49). Синтез при контрольованому рН здійснюється за рахунок автоматичної підтримки рН реакційної суміші. Для цього передбачається спеціально сконструйований пристрій який міститиме вимірювач рН 12 із відповідним датчиком та мікропроцесор, що оброблятиме результати вимірювання та порівнюватиме із введеними необхідними значеннями рН та віддаватиме команду на виконавчий пристрій (насоси 11), відповідно до закладеної схеми запізнення, що даватиме для коригування рН розчини гідроксиду натрію (потік 50) або соляної кислоти (потік 51) із резервуару для зберігання розчинів для регулювання рН 14. На участку буде розміщено два реактори з метою створення виробництва безперервного циклу.

Після додавання усього об'єму розчинів солей нітратів алюмінію та цинку та суміші гідроксиду натрію та гіпохлориту (гіпоброміту) натрію реакційна суміш лишається у реакторі 4 ще на певний час при постійно перемішуванні та підтримці температури для повного протікання реакції.

Реакційна суміш, що включає в себе осад ПШГ та матковий розчин із побічними продуктами реакції та залишками непрореагованих компонентів подається на фільтраційну установку 5 де відбувається фільтрування під дією вакууму. Матковий розчин виводиться з системи (потік 38). Відфільтрований вологий осад (потік 37) додатково промивається дистильованою водою з метою видалення частки домішок. Вологий первинно промитий осад переноситься у сушильну установку 6 де просушується добу до пастоподібної текстури.

Оскільки отриманий осад за своєю природою є гідрофільним у ньому лишається значна частка водорозчинних домішок з маткового розчину. Також частина солей сорбується на поверхні осаду. Відмити такі залишки при фільтруванні одразу після синтезу неможливо. Тому висушений осад (потік 39) переноситься на дробарку 7, де він подрібнюється і переноситься (потік 40) у резервуар 9 для замочування у дистильованій воді з метою відокремлення водорозчинних домішок.

Вологий осад у розчині побічних продуктів реакції та непрореагованих прекурсорів (водорозчинних домішок) (потік 41) переноситься знову на фільтраційну установку 5, де осад відфільтровується та промивається дистильованою водою трикратно. Відфільтрований промитий осад (потік 42) переноситься у сушильну шафу 6 для просушування протягом доби.

Сухий очищений осад (потік 43) перемелюється на дробарці 7 та переноситься (потік 44) на сито 8. Непросіяні частки осаду (потік 46) повертаються у дробарку 7 для додаткового перемелювання.

Чистий просіяний осад (потік 45) подається на апарат для пакування і фасування 10, звідки на виході отримуємо готовий для реалізації продукт (потік 47).

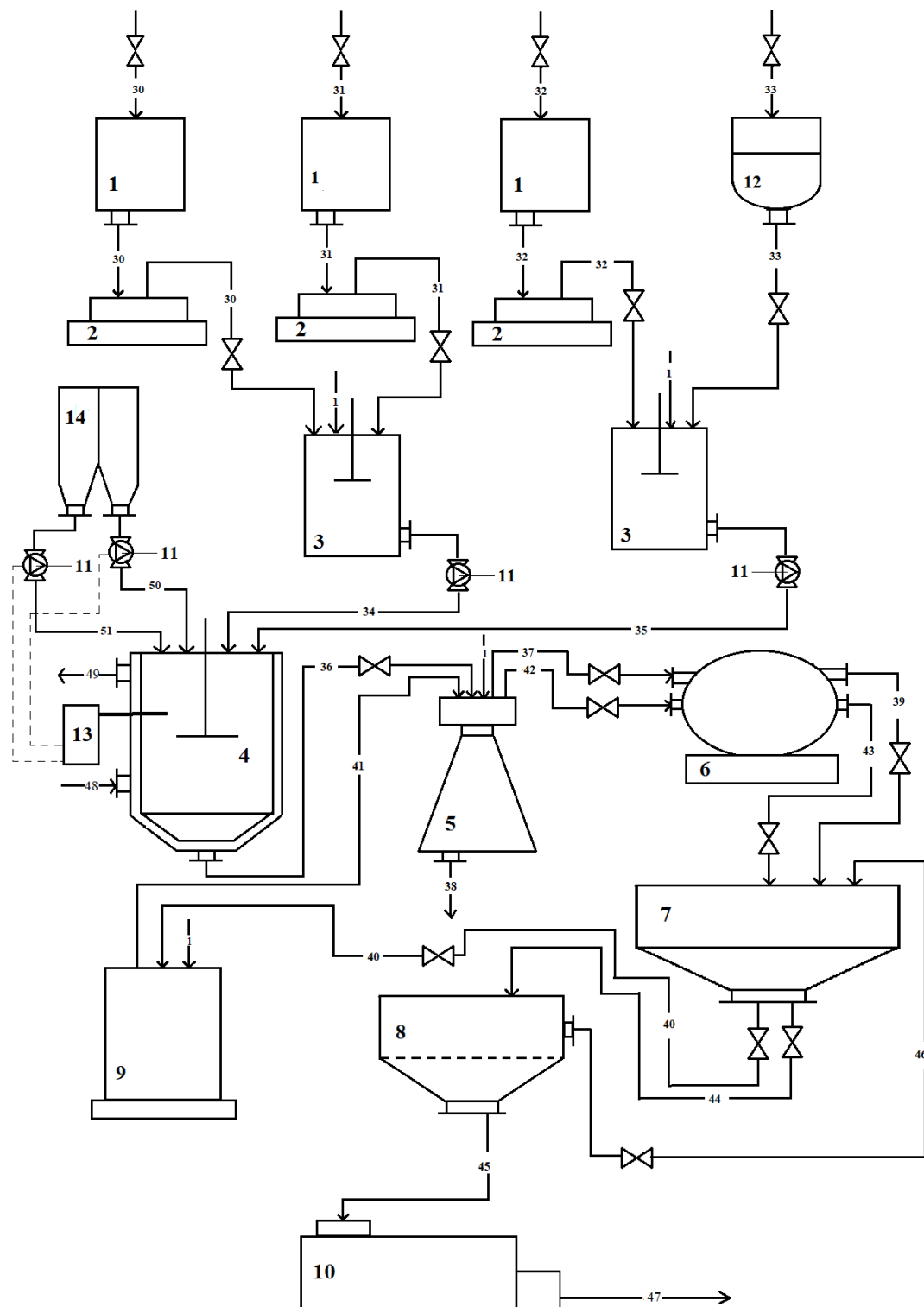


Рисунок 7.1 – Принципова технологічна схема одержання Zn-Al ППШГ інтеркальованих гіпохлорит та гіпоброміт аніонами.

Таблиця 7.1 – Перелік потоків технологічної схеми на рисунку 7.1.

Номер потоку	Найменування
----1-----1----	Дистильована вода
----30-----30----	Нітрат алюмінію дев'ятиводний сухий
----31-----31----	Нітрат цинку шестиводний сухий
----32-----32----	Гідроксид натрію сухий
----33-----33----	Розчин гіпохлориту (гіпоброміту) натрію
----34-----34----	Нітрат цинку та нітрат алюмінію розчин
----35-----35----	Гідроксид натрію та гіпохлорит (гіподброміт) натрію розчин
----36-----36----	ПШГ та маточний розчин
----37-----37----	Профільтрований вологий ПШГ з водорозчинними домішками
----38-----38----	Маточний розчин
----39-----39----	Сухий ПШГ з водорозчинними домішками
----40-----40----	Сухий подрібнений ПШГ з водорозчинними домішками
----41-----41-----	Суміш промитого ПШГ та розчинених у воді домішок
----42-----42----	Вологий чистий ПШГ
----43-----43----	Сухий чистий ПШГ
----44-----44----	Сухий чистий подрібнений ПШГ
----45-----45----	Сухий чистий просіяний ПШГ
----46-----46----	Сухий чистий не просіяний ПШГ
----47-----47----	Розфасований і упакований готовий продукт
----48-----48----	Технологічна гаряча вода
----49-----49----	Технологічна вода охолоджена

----50-----50----	Гідроксид натрію для регулювання рН
----51-----51----	Соляна кислота для регулювання рН

Таблиця 7.2 – Апарати наведені на технологічній схемі на рисунку 7.2.

Позиція	Найменування	Кількість
1	Бункер для зберігання сухих компонентів	3
2	Ваги технічні	3
3	Резервуар із мішалкою	2
4	Реактор із мішалкою та підтримкою температури	1
5	Фільтраційна установка	1
6	Сушильна установка	1
7	Дробарка	1
8	Сито	1
9	Резервуар для промивання	1
10	Апарат для фасування та пакування	1
11	Насоси	4
12	Резервуар для зберігання рідких компонентів	1
13	рН-метр	1
14	Резервуари з розчинами для регулювання рН	1

Для випадку коли біологічно-активний компонент є нестійким у лужному середовищі, проведена модифікація технологічної схеми з переходом на трьохпотокову структуру: де перший потік – це розчин суміші солей металів «господаря» та «гостя», другий – розчин лугу, третій – розчин активного компоненту. Розроблені схеми та таблиці з описами потоків та апаратів наведені у додатку Д: для отримання дихлорізоціанурат-інтеркальованих ПШГ–

рис. Д.1, таблиці Д.1 та Д.2; для інтеркальованих картаміном та його похідними – рис. Д.2 та таблиці Д.3 та Д.4; для персульфат-інтеркальованих – рис. Д.3 та таблиці Д.5 та Д.6; для інтеркальованих перекисом (та/або пероксимолочною кислотою) – рис. Д.4 та таблиці Д.7 та Д.8.

Спираючись на висновки складені до експериментальних розділів визначено рекомендовані технологічні параметри для отримання різних видів Zn-Al ПШГ інтеркальованих біологічно-активними аніонами (додаток Г табл. Д.9). Рекомендовані технологічні характеристики для одержання таких матеріалів, інтеркальованих гіпохлорит- або гіпобромід-аніонами наведено у таблиці 7.3.

Таблиця 7.3 – Рекомендовані технологічні параметри для одержання Zn-Al ПШГ інтеркальованих гіпохлорит- або гіпобромід-аніонами.

Продукт	Технологічні параметри	Значення	Коментар
Гіпохлорит-інтеркальований ПШГ Zn-Al-NaOCl-8-20 Zn-Al-NaOCl-10-20	рН одержання	8, 10	За технологічними параметрами саме рН8 є більш вигідним, однак результати мікробіологічного вивчення зразку вказують на високу активність продукту отриманого при рН10.
	Температура t, °C	20	
	Співвідношення Zn:Al:An ⁻	4:1:1,5	Рекомендується брати надлишок

			інтеркальованого компоненту у півтора рази
	Швидкість подачі реагентів J, л/год	0,8	
	Час дозрівання продукту T ₁ , год	0,5	
	Час просушування T ₂ , год	24	
Гіпоброміт- інтеркальований ПШГ Zn-Al-NaOBr-8-25	pH одержання	8	
	Температура t, °C	25	
	Співвідношення Zn:Al:An ⁻	4:1:1,5	Рекомендується брати надлишок інтеркальованого компоненту у півтора рази
	Швидкість подачі реагентів J, л/год	0,8	
	Час дозрівання продукту T ₁ , год	0,5	
	Час просушування T ₂ , год	24	

7.2. Витратні коефіцієнти та собівартість продуктів (ПШГ інтеркальованих біологічно активними речовинами) по сировині і допоміжним матеріалам.

Розрахунок витратних коефіцієнтів проводиться за лабораторними дослідженнями з використанням реальних мас використаних речовин та мас отриманих продуктів. Результати проведених розрахунків приведено у таблиці 7.4. Витрата (B) прекурсору розрахована як відношення кількості витраченого реагенту ($M_{\text{реагенту}}$) до маси отриманого продукту ($M_{\text{продукту}}$)

$$B = \frac{M_{\text{реагенту}}}{M_{\text{продукту}}} \quad (7.1)$$

У якості цін прекурсорів взято середні роздрібні ціни за кілограм речовини з відомих маркетплейсів, таким чином реальна ціна при закупівлі реагентів за оптовими цінами буде значно нижчою.

Вартість продукту (W) визначена як сума результатів множення витрат прекурсорів(B_x) на ціну реагенту ($w_{\text{реагенту}}$) розрахована за формулою:

$$W = \sum B_x \times w_{\text{реагенту}x} \quad (7.2)$$

Таблиця 7.4 – Результати підрахунку витрат на виробництво продукту.

Продукт	Прекурсор	Витрата, кг/кг	Вартість реагенту, грн/кг	Ціна продукту, грн/кг
	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,288	130	297,44
	$\text{Al}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0,722	600	433,20

Гіпохлорит-інтеркальований ПШГ	NaOH	0,770	58	44,66
	NaOCl	0,215	90	19,35.
	Всього:			794,65
Дихлорізоціанурат-інтеркальований ПШГ	Zn(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	2,254	130	293,02
	Al ₂ (NO ₃) ₃ *9H ₂ O	0,711	600	426,60
	NaOH	0,758	58	43,96
	NaC ₃ Cl ₂ N ₃ O ₃	0,417	43200	18014,40
	Всього:			18777,98
Гіпоброміт-інтеркальований ПШГ	Zn(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	2,360	130	306,80
	Al ₂ (NO ₃) ₃ *9H ₂ O	0,744	600	446,40
	NaOH	0,793	58	45,99
	NaOBr	0,354	180	63,72
	Всього:			862,91
ПШГ інтеркальований перекисом водню	Zn(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	2,364	130	307,32
	Al ₂ (NO ₃) ₃ *9H ₂ O	0,745	600	447,00
	NaOH	1,057	58	61,31
	H ₂ O ₂	2,621	42	110,08
	Всього:			925,32
ПШГ інтеркальований персульфат-аніоном	Zn(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	2,276	130	295,88
	Al ₂ (NO ₃) ₃ *9H ₂ O	0,718	600	430,80
	NaOH	0,765	58	44,37
	Na ₂ S ₂ O ₈	0,258	292	75,34

	Всього:	846,39
--	---------	--------

Таким чином підраховано ціни продуктів на основі Zn-Al ПШГ інтеркальованих біологічно-активними аніонами. Визначено, що основними формуючими ціну показниками є вартість солей нітратів цинку та алюмінію для усіх синтезованих речовин, крім ПШГ інтеркальованого аніоном дихлорізоціанурату. Загалом ціна коливається від 794,65 грн/кг до 925,32 грн/кг, за виключенням ПШГ інтеркальованого аніоном дихлорізоціанурату, оскільки для нього основним ціноутворюючим фактором є ціна за дихлорізоціанурат натрію. Ціна готового продукту на його основі склала 18014,40 грн/кг.

Розглянуті в цьому розділі дані дозволяють зробити наступні висновки і узагальнення:

- розроблено технологічну схему виробничої ділянки для одержання Zn-Al ПШГ інтеркальованих аніонами біологічно-активних речовин;
- підраховано витратні коефіцієнти по реагентам та ціну за кілограм різних Zn-Al ПШГ інтеркальованих аніонами біологічно-активних речовин.

ВИСНОВКИ

1. В результаті виконання дисертаційної роботи вирішено важливе науково-практичне питання одержання нових біологічно-активних матеріалів на основі Zn-Al ПШГ інтеркальованих різними біологічно-активними аніонами: гіпохлоритом, дихлорізоціанурато, гіпобромітом персульфатом та картаміном і його похідними. Також вперше показано можливість часткової заміни кристалізаційної води перекисом водню, синтезовано цинк-алюміній нітратний ПШГ у якому 29,8 % молекул кристалізаційної води заміщено на молекули перекису водню.
2. Шляхом рН-метричного титрування сумішей солей нітратів та хлоридів цинку та алюмінію показано ступінчастий механізм процесу утворення ПШГ. Вперше показано наявність стадії утворення подвійно-шаруватої основної солі, як проміжного продукту реакції. Визначено, що нітрат-інтеркальований цинк-алюмінієвий ПШГ формується через утворення $\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_{0,2}(\text{OH})_{1,93}(\text{NO}_3)_{0,27}$, натомість хлорид-інтеркальований — через $\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_{0,2}(\text{OH})_{1,33}(\text{Cl})_{0,87}$ (у формулах не наведено кристалізаційну воду).
3. Досліджено вплив параметрів синтезу, таких як рН, температура та швидкість подачі реагентів, на властивості Zn-Al ПШГ інтеркальованого аніоном нітрату як матриці для інтеркалювання різноманітних біологічно-активних аніонів. Визначено вплив зазначених параметрів на процес синтезу, вихід продукту, фазовий склад та кристалічність. Показано що оптимальними є наступні параметри: рН 8, 10, температура 20 та 40 °С.
4. Досліджено процеси синтезу та характеристики одержаних матеріалів, інтеркальованих аніонами гіпохлориту, дихлорізоціанурату, гіпоброміту, персульфату, а також із входженням перекису замість кристалічної води. Вивчено вплив умов синтезу на процес одержання та характеристики

синтезованих ПШГ. Показано, що для отримання матеріалів із більшим вмістом активної речовини більш пріоритетним є синтез при температурах у межах 15-20 °С, при рН 8 та швидкості подачі реагентів не вище 0,8 л/г. За вище зазначених умов було отримано цинк-алюмінієві ПШГ інтеркальовані аніоном гіпохлориту, вміст активної речовини склав – 3,32 % масових дихлорізоціаурат-інтеркальовані – 1,57 % масових, гіпоброміт-інтеркальовані – 4,10 % масових, синтезовані у присутності вільного перекису водню – 3,22 % масових, персульфат-інтеркальовані – 7,47 % масових. Показано значну біологічну активність хлор-інтеркальованих агентів і їх значний згубний вплив на патогенні мікроорганізми.

5. Досліджено процеси синтезу та характеристики одержаних матеріалів, інтеркальованих аніонами перекисних сполук, а саме пероксимолочної кислоти у присутності перекису водню, перекису водню та персульфату. Визначено, що присутність аніону пероксимолочної кислоти при синтезі негативно впливає на утворення ПШГ, однак вперше показано можливість входження у міжшаровий простір перекису водню разом із кристалічною водою. Показано вплив умов синтезу на властивості персульфат-інтеркальовані Zn-Al ПШГ, визначено, що оптимальними умовами для одержання є рН 8 та температура 20 °С.
6. Показано можливість синтезу Zn-Al ПШГ інтеркальованих картаміном та його похідними із настоєм сафлору. Проведено візуальні спостереження за перебігом синтезу та вивчено кольорові характеристики одержаного пігменту в системі CIE Lab: a=12, b=53, L=43, S=54.
7. Вдосконалено методику йодометричного визначення аніону персульфату у рідких і твердих препаратах. Визначено порядок реакції персульфату калію із калій йод. Показано що до 10 хвилин витримки реакція має

псевдоперший порядок, а з 10 до 45 хвилин чітко відповідає реакції нульового порядку.

8. В результаті проведених досліджень запропоновано принципові технологічні схеми одержання біологічно-активних матеріалів пролонгованої дії на основі Zn-Al ПШГ інтеркальованих аніонами гіпохлориту, дихлорізоціанурату, гіпоброміту, перекисом водню, аніоном персульфату та картаміну.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Seron, A.; Delorme, F. Synthesis of layered double hydroxides (LDHs) with varying pH: A valuable contribution to the study of Mg/Al LDH formation mechanism BRGM // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2008 – P. 1088–1090.
2. Kovalenko, V.; Borysenko, A.; Kotok, V.; Nafeev, R.; Verbitskiy, V.; Melnyk, O. Determination of technological parameters of Zn-Al layered double hydroxides, as a matrix for functional anions intercalation, under different synthesis conditions/Eastern-European Journal of Enterprise Technologies 2022 2 (6 (116)), 25–32. DOI: 10.15587/1729-4061.2022.25 4496.
3. Nalawade, P.; Aware, B.; Kadam, V. J.; Hirlekar, R. S. Layered double hydroxides // *A review Bharati Vidyapeeth's College of Pharmacy.*, – 2014. – Sec-8.
4. Rives, V.; Arco, M.; Martín, C. Intercalation of Drugs in Layered Double Hydroxides and Their Controlled Release: A Review // *Appl. Clay Sci.* 2014. – V. 88. – P. 239–269. DOI: 10.1016/j.clay.2013.12.002.
5. Liang, X.; Zang, Y.; Xu, Y.; Tan, X.; Hou, W.; Wang, L.; Sun, Y. Sorption of metal Cations on Layered Double Hydroxides // *Colloids Surf., A*. 2013. V. 433. P. 122–131. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2013.05.006.
6. Goha, K.-H.; Lima, T.-T.; Dong, Z. Application of Layered Double Hydroxides for Removal of oxyanions: A Review // *Water Res.* 2008. V. 42. P. 1343–1368. DOI: 10.1016/j.watres.2007.10.043.
7. Wang, W.; Zhang, N.; Shi, Z.; Ye, Z.; Gao, Q.; Zhi, M.; Hong, Z. Preparation of Ni-Al Layered Double Hydroxide Hollow Microspheres for Supercapacitor Electrode // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 338. P. 55–61. DOI: 10.1016/j.cej.2018.01.024.

8. Fan, G.; Li, F.; Evans, D.G.; Duan, X. Catalytic Applications of Layered Double Hydroxides: Recent Advances and Perspectives // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. P. 7040–7066. DOI: 10.1039/C4CS00160E.
9. Tanasoi, S.; Mitran, G.; Tanchoux, N.; Cacciaguerra, T.; Fajula, F.; Sandulescu, I.; Tichit, D.; Marcua, I.-C. Transition Metal-containing Mixed Oxides Catalysts Derived from LDH Precursors for Short-Chain Hydrocarbons Oxidation // *Appl. Catal., A*. 2011. V. 395. P. 78–86. DOI: 10.1016/j.apcata.2011.01.028.
10. Li, Q.; Xing, L.; Lu, X.; Li, N.; Mingxiang, X. Magnetic Properties of Mg/Co(II)–Al/Fe(III) Layered Double Hydroxides // *Inorg. Chem. Commun.* 2015. V. 52. P. 46–49. DOI: 10.1016/j.inoche.2014.12.014.
11. Рильцова, І.; Япринцев, М.; Лебедєва, О. Вплив методу синтезу подвійних шаруватих гідроксидів на їх фазовий склад і магнетизм // Білгородський державний національний дослідницький університет. – 2020. – V. 56 № 7. – с. 788-795.
12. Yi, H., Liu, S., Lai, C., Zeng, G., Li, M., Liu, X., Chen, L. (2021). Recent Advance of Transition-Metal-Based Layered Double Hydroxide Nanosheets: Synthesis, Properties, Modification, and Electrocatalytic Applications // *Advanced Energy Materials*. – 2021. – V. 11. – P. 14, DOI: 10.1002/aenm.202002863.
13. Wang, K.; Cao, Z.; Ding, Q. Electronic structure tuning of layered double hydroxides for electrochemical sensing and its biomedical applications // *Sci. China Chem.* – 2024. – 67, P. 3614–3630. DOI: 10.1007/s11426-024-2215-y.
14. Vibrational modes in layered double hydroxides and their calcined derivatives / W. Kaganya, R. Baddour-Hadjesn, F. Kooli et al // *Chem. Phys.* – 1998. – Vol. 236. – P. 225–234.

15. Griesser, U. The importance of solvates. In: Hilfiker R, ed. Polymorphism in the Pharmaceutical Industry // Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. – 2006. – P. 211–257.
16. Morris, K.; Rodríguez-Hornedo, N.; Swarbrick. J.; Boylan, J.4 eds. Encyclopaedia of Pharmaceutical Technology // NewYork: MarcelDekker. – 1993. – P. 393–440.
17. Kawakami, K.; Ida, Y.; Yamaguchi, T. Effect of Salt Type on Hygroscopicity of a New Cephalosporin S-3578 // Pharm Res. – 2005. – V. 22. – P. 1365–1373. DOI: 10.1007/s11095-005-5275-7.
18. Vogt, F. G.; Dell’Orco, P. C.; Diederich, A. M.; Su, Q.; Wood, J. L.; Zuber, G. E.; DeBrosse, C. W. A study of variable hydration states in topotecan hydrochloride // Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. – 2006. – V. 40(5). – P. 1080–1088. DOI:10.1016/j.jpba.2005.08.032.
19. Zimmermann, A.; Tian, F.; de Diego, H. L.; Frydenvang, K.; Rantanen, J.; Elema, M. R.; Hovgaard, L. Structural Characterisation and Dehydration Behaviour of Siramesine Hydrochloride // Journal of Pharmaceutical Sciences. – 2009. – V. 98(10). – P. 3596–3607. DOI:10.1002/jps.21679.
20. Cabri, W.; Ghetti, P.; Alpegiani, M.; Pozzi, G.; Justoerbez, A.; Perezmartinez, J.; Munozruiz, A. A comparative study of anhydrous vs. monohydrate form Microstructure and tableting behaviour // European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics. – 2006. – V. 64(2), P. 212–221. DOI: 10.1016/j.ejpb.2006.05.007.
21. Alonzo, D.E.; Zhang, G.G.Z.; Zhou, D. Understanding the Behavior of Amorphous Pharmaceutical Systems during Dissolution // Pharm Res. – 2010. – V. 27. – P. 608–618. DOI: 10.1007/s11095-009-0021-1.
22. Kovalenko, V.; Kotok, V.; Borysenko, A.; Dopira, A.; Rezvantseva, A.; Nafeev, R.; Verbitskiy, V.; Sukhomlyn, D. Investigation of the characteristics of

- Zn-Al layered double hydroxides, intercalated with natural dyes from spices, as a cosmetic pigments. *East ern-Euro pean Journal of Ent erprise Technologies* 2022, 3 (12 (117)), 52–59. DOI: 10.15587/1729-4061.2022.260170.
23. Jacobson, A. J.; Nazar, L. F. Intercalation Chemistry. *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*. – 2011. DOI:10.1002/9781119951438.eibc0093.
 24. Ramamurthy, V.; Mondal, B. Supramolecular photochemistry concepts highlighted with select examples // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. – 2015. – V. 23, P. 68–102. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2015.04.002.
 25. Ogawa, M.; Kuroda, K. Photofunctions of Intercalation Compounds // *Chemical Reviews*. – 1995. – Vol. 95, No. 2. – P. 399-438. DOI:10.1021/cr00034a005.
 26. VACCARI, A. Layered double hydroxides: present and futureV. Rives (Ed.) // *Nova Science Publishers*. – 2001. – V. 22(1-2). – P. 75–76., DOI:10.1016/s0169-1317(02)00112-6.
 27. Mohammadi, I.; Shahrabi, T.; Mahdavian, M.; Izadi, M. Chemical modification of LDH conversion coating with diethyldithiocarbamate as a novel anti-corrosive film for AA2024-T3 // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2021. – V. 95, P. 134–147. DOI:10.1016/j.jiec.2020.12.016.
 28. Crepaldi, E. L.; Valim, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações // *Química Nova*. – 1998. – V. 21(3). – P. 300–311. DOI:10.1590/s0100-40421998000300011.
 29. Yang, L.; Xu, J.; Huang, Y.; Li, L.; Zhao, P.; Lu, L.; He, Y. Using layered double hydroxides and anion exchange resin to improve the mechanical

- properties and chloride binding capacity of cement mortars // Construction and Building Materials. – 2021. – P. 272. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2020.122002
30. Brateman, P. S.; Xu, Z. P.; Yarberry, F. Layered Double hydroxides (LDH) // Handbook of layered materials. – 2004. – V. 8. – P. 373–474. DOI: <https://doi.org/10.1201/9780203021354.ch8>.
 31. Pavlovic, I.4 Perez, M.; Barriga, C.; Ulibarry, M. Adsorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} ions by layered double hydroxides intercalated with the chelating agents diethylenetriaminepentaacetate and meso-2,3-dimercaptosuccinate. Applied Clay Science. – 2009. – V. 43(1). – P. 125–129. DOI:10.1016/j.clay.2008.07.020.
 32. Wilson, M. J. Handbook of Clay Science // Geoderma. – 2007. – V. 139(3-4). – P. 420–421. DOI:10.1016/j.geoderma.2007.02.001.
 33. Siyi, L.; Xiucheng, Z.; He, D.; Jinhu, C.; Xiran, Q.; Fei, H.; Xiangyang, G.; Piaoping Y. Advanced cobalt-ferrite layered double hydroxides sandwich-structured nanozymes for ROS-bloomed tumor therapy // Chemical Engineering Journal. – 2023. – V. 473. – P. 145414. DOI: 10.1016/j.cej.2023.145414 .
 34. Hai, N. T.; Chu-Ching, L.; Seung, H. W.; Huang-Ping, C. Efficient removal of copper and lead by Mg/Al layered double hydroxides intercalated with organic acid anions: Adsorption kinetics, isotherms, and thermodynamics // Applied Clay Science. – 2018. – Volume 154. – P. 17-27. DOI:10.1016/j.clay.2017.12.033.
 35. Kalali, E. N.; Wang, X.; Wang, D.-Y. Functionalized layered double hydroxide-based epoxy nanocomposites with improved flame retardancy and mechanical properties // Journal of Materials Chemistry A. – 2015. – V. 3(13), P. 6819–6826. DOI:10.1039/c5ta00010f.
 36. Choi, S.-J.; Choi, G. E.; Oh, J.-M.; Oh, Y.-J.; Park, M.-C.; Choy, J.-H. Anticancer drug encapsulated in inorganic lattice can overcome drug

- resistance // *Journal of Materials Chemistry*. – 2010. – V. 20(42). – P. 9463. DOI:10.1039/b925831k.
37. Kim, T.-H.; Kim, H. J.; Oh, J.-M. Interlayer Structure of Bioactive Molecule, 2-Aminoethanesulfonate, Intercalated into Calcium-Containing Layered Double Hydroxides // *Journal of Nanomaterials*. – 2012. – P. 1–7. DOI:10.1155/2012/987938.
 38. Oh, J.-M.; Biswick, T. T.; Choy, J.-H. Layered nanomaterials for green materials // *Journal of Materials Chemistry*. – 2009. – V. 19(17). – P. 2553. DOI:10.1039/b819094a.
 39. Ruiz-Hernández, E.; Baeza, A.; & Vallet-Regí, M. Smart Drug Delivery through DNA/Magnetic Nanoparticle Gates // *ACS Nano*. – 2011. – V. 5(2). – P. 1259–1266. DOI:10.1021/nn1029229.
 40. Zhao, L.; Liu, A.; Yu, S.; Wang, Z.; Lin, X.; Zhai, G.; Zhang, Q. The Permeability of Puerarin Loaded Poly(butylcyanoacrylate) Nanoparticles Coated with Polysorbate 80 on the Blood–Brain Barrier and Its Protective Effect against Cerebral Ischemia/Reperfusion Injury // *Biological and Pharmaceutical Bulletin*. – 2013. – V. 36(8). – P. 1263–1270. DOI:10.1248/bpb.b12-00769.
 41. Choy, J.-H.; Jung, J.-S.; Oh, J.-M.; Park, M.; Jeong, J.; Kang, Y.-K.; Han, O.-J. Layered double hydroxide as an efficient drug reservoir for folate derivatives // *Biomaterials*. – 2004. – V. 25(15). – P. 3059–3064. DOI:10.1016/j.biomaterials.2003.09.083.
 42. Oh, J.-M.; Kwak, S.-Y.; Choy, J.-H. Intracrystalline structure of DNA molecules stabilized in the layered double hydroxide // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2006. – V. 67(5-6). – P. 1028–1031. DOI:10.1016/j.jpcs.2006.01.080.
 43. Oh, J.-M.; Choi, S.-J.; Lee, G.-E.; Kim, J.-E.; Choy, J.-H. Inorganic Metal Hydroxide Nanoparticles for Targeted Cellular Uptake Through Clathrin-

- Mediated Endocytosis // Chemistry - An Asian Journal. –2009. – V. 4(1). – P. 67–73. DOI:10.1002/asia.200800290.
44. Oh, J.-M.; Choi, S.-J.; Kim, S.-T.; Choy, J.-H. Cellular Uptake Mechanism of an Inorganic Nanovehicle and Its Drug Conjugates: Enhanced Efficacy Due To Clathrin-Mediated Endocytosis // Bioconjugate Chemistry. – 2006. – V. 17(6). – P. 1411–1417. DOI:10.1021/bc0601323.
 45. Choi, S.-J.; Oh, J.-M.; Choy, J.-H. Toxicological effects of inorganic nanoparticles on human lung cancer A549 cells // Journal of Inorganic Biochemistry. – 2009. – V. 103(3). – P. 463–471. DOI:10.1016/j.jinorgbio.2008.12.017.
 46. CHOI, S.-J.; OH, J.-M.; CHOY, J.-H. Biocompatible ceramic nanocarrier for drug delivery with high efficiency // Journal of the Ceramic Society of Japan. – 2009. – V. 117(1365). – P. 543–549. DOI:10.2109/jcersj2.117.543.
 47. JOh, J.-M.; Choi, S.-J.; Lee, G.-E.; Han, S.-H.; Choy, J.-H. Inorganic Drug-Delivery Nanovehicle Conjugated with Cancer-Cell-Specific Ligand // Advanced Functional Materials. – 2009. – V. 19(10). – P. 1617–1624. DOI:10.1002/adfm.200801127.
 48. Kim, T.-H.; Kim, H. J.; Oh, J.-M. Interlayer Structure of Bioactive Molecule, 2-Aminoethanesulfonate, Intercalated into Calcium-Containing Layered Double Hydroxides // Journal of Nanomaterials. – 2012. – P. 1–7. DOI:10.1155/2012/987938.
 49. Ambroggi, V.; Fardella, G.; Grandolini, G.; & Perioli, L. Intercalation compounds of hydrotalcite-like anionic clays with antiinflammatory agents — I. Intercalation and in vitro release of ibuprofen // International Journal of Pharmaceutics. – 2001. – V. 220(1-2). – P. 23–32. DOI:10.1016/s0378-5173(01)00629-9.

50. Kim, T.-H., Lee, G. J., Kang, J.-H., Kim, H.-J., Kim, T., & Oh, J.-M. Anticancer Drug-Incorporated Layered Double Hydroxide Nanohybrids and Their Enhanced Anticancer Therapeutic Efficacy in Combination Cancer Treatment // BioMed Research International, 2014, P. 1–11. DOI: 10.1155/2014/193401.
51. Mandal, S.; Tichit, D.; Lerner, D. A.; Marcotte, N. Azoic Dye Hosted in Layered Double Hydroxide: Physicochemical Characterization of the Intercalated Materials // Langmuir. – 2009. – V. 25 (18). – P. 10980–10986. DOI: 10.1021/la901201s.
52. Mandal, S.; Lerner, D. A.; Marcotte, N.; Tichit, D. Structural characterization of azoic dye hosted layered double hydroxides // Zeitschrift Für Kristallographie. – 2009. – V. 224 (5-6). – P. 282–286. DOI: https://10.1524/zkri.2009.1150.
53. Wang, Q.; Feng, Y.; Feng, J.; Li, D. Enhanced thermal- and photo-stability of acid yellow 17 by incorporation into layered double hydroxides // Journal of Solid State Chemistry. – 2011. – V. 184 (6). – P. 1551–1555. DOI: 10.1016/j.jssc.2011.04.020.
54. Liu, J. Q.; Zhang, X. C.; Hou, W. G.; Dai, Y. Y.; Xiao, H.; Yan, S. S. Synthesis and Characterization of Methyl-Red/Layered Double Hydroxide (LDH) Nanocomposite // Advanced Materials Research. – 2009. – V. 79-82. – P. 493–496. DOI:10.4028/www.scientific.net/amr.79-82.493.
55. Tian, Y.; Wang, G.; Li, F.; Evans, D. G. Synthesis and thermo-optical stability of o-methyl red-intercalated Ni–Fe layered double hydroxide material // Materials Letters. – 2007. – V. 61 (8-9). – P. 1662–1666. DOI: 10.1016/j.matlet.2006.07.094.
56. Hwang, S.-H.; Jung, S.-C.; Yoon, S.-M.; Kim, D.-K. Preparation and characterization of dye-intercalated Zn–Al-layered double hydroxide and its

- surface modification by silica coating // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2008. – V. 69 (5-6). – P. 1061–1065. DOI:10.1016/j.jpcs.2007.11.002.
57. Tang, P.; Deng, F.; Feng, Y.; Li, D. Mordant Yellow 3 Anions Intercalated Layered Double Hydroxides: Preparation, Thermoand Photostability // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2012. – V. 51 (32). – P. 10542–10545. DOI:10.1021/ie300645b.
 58. Tang, P.; Feng, Y.; Li, D. Fabrication and properties of Acid Yellow 49 dye-intercalated layered double hydroxides film on an alumina-coated aluminum substrate // *Dyes and Pigments*. – 2011. – V. 91 (2). – P. 120–125. DOI: 10.1016/j.dyepig.2011.03.012.
 59. Tang, P.; Feng, Y.; Li, D. Improved thermal and photostability of an anthraquinone dye by intercalation in a zinc–aluminum layered double hydroxides host // *Dyes and Pigments*. – 2011. – V. 90 (3). – P. 253–258. DOI: 10.1016/j.dyepig.2011.01.007.
 60. Shamim, M.; Dana, K. Efficient removal of Evans blue dye by Zn–Al–NO₃ layered double hydroxide // *International Journal of Environmental Science and Technology*. – 2017. – V. 15 (6). – P. 1275–1284. DOI:10.1007/s13762-017-1478-9.
 61. Mahjoubi, F. Z.; Khalidi, A.; Abdennouri, M.; Barka, N. Zn–Al layered double hydroxides intercalated with carbonate, nitrate, chloride and sulphate ions: Synthesis, characterisation and dye removal properties // *Journal of Taibah University for Science*. – 2017. – V. 11(1). – P. 90–100. DOI: 10.1016/j.jtusci.2015.10.007.
 62. Pahalagedara, M. N.; Samaraweera, M.; Dharmarathna, S.; Kuo, C.-H.; Pahalagedara, L. R.; Gascón, J. A.; Suib, S. L. Removal of Azo Dyes: Intercalation into Sonochemically Synthesized NiAl Layered Double Hydroxide

- // The Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – V. 118 (31). – P. 17801–17809. DOI:10.1021/jp505260a.
63. Darmograi, G.; Prelot, B.; Layrac, G.; Tichit, D.; Martin-Gassin, G.; Salles, F.; Zajac, J. Study of Adsorption and Intercalation of Orange-Type Dyes into Mg–Al Layered Double Hydroxide // The Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – V. 119 (41). – P. 23388–23397. DOI:10.1021/acs.jpcc.5b05510.
 64. Marangoni, R.; Bouhent, M.; Taviot-Guého, C.; Wypych, F.; Leroux, F. Zn₂Al layered double hydroxides intercalated and adsorbed with anionic blue dyes: A physico-chemical characterization // Journal of Colloid and Interface Science. – 2009. – V. 333 (1). – P. 120–127. DOI:10.1016/j.jcis.2009.02.001.
 65. El Hassani, K.; Beakou, B. H.; Kalnina, D.; Oukani, E.; Anouar, A. Effect of morphological properties of layered double hydroxides on adsorption of azo dye Methyl Orange: A comparative study // Applied Clay Science. – 2017. – V. 140. – P. 124–131. DOI:10.1016/j.clay.2017.02.010.
 66. Abdellaoui, K.; Pavlovic, I.; Bouhent, M.; Benhamou, A.; Barriga, C. A comparative study of the amaranth azo dye adsorption/desorption from aqueous solutions by layered double hydroxides // Applied Clay Science. – 2017. – V. 143. – P. 142–150. DOI:10.1016/j.clay.2017.03.019.
 67. Santos, R. M. M.; dos, Gonçalves, R. G. L.; Constantino, V. R. L.; Santilli, C. V.; Borges, P. D.; Tronto, J.; Pinto, F. G. Adsorption of Acid Yellow 42 dye on calcined layered double hydroxide: Effect of time, concentration, pH and temperature // Applied Clay Science. – 2017. – V. 140. – P. 132–139. DOI:10.1016/j.clay.2017.02.005.
 68. Bharali, D.; Deka, R. C. Adsorptive removal of congo red from aqueous solution by sonochemically synthesized NiAl layered double hydroxide // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2017. – V. 5 (2). – P. 2056–2067. DOI:10.1016/j.jece.2017.04.012.

69. Ahmed, M. A.; Brick, A. A.; Mohamed, A. A. An efficient adsorption of indigo carmine dye from aqueous solution on mesoporous Mg/Fe layered double hydroxide nanoparticles prepared by controlled sol-gel route // *Chemosphere*,. – 2017. – V. 174. – P. 280–288. DOI:10.1016/j.chemosphere.2017.01.147.
70. Arizaga, G. G. C.; Gardolinski, J. E. F.; Da C.; Schreiner, W. H.; Wypych, F. Intercalation of an oxalatoxonobate complex into layered double hydroxide and layered zinc hydroxide nitrate // *Journal of Colloid and Interface Science*,. – 2009. – V. 330 (2). – P. 352–358. DOI:10.1016/j.jcis.2008.10.025.
71. Andrade, K. N.; Pérez, A. M. P.; Arízaga, G. G. C. Passive and active targeting strategies in hybrid layered double hydroxides nanoparticles for tumor bioimaging and therapy // *Applied Clay Science*. – 2019. – V. 181. – P. 105214. DOI:10.1016/j.clay.2019.105214.
72. Carbajal Arízaga, G. G.; Puebla Pérez, A. M.; Macías Lamas, A. M.; Sánchez Jiménez, C.; Parra Saavedra, K. J. Folate-intercalated layered double hydroxide as a vehicle for cyclophosphamide, a non-ionic anti-cancer drug // *Micro & Nano Letters*. – 2016. – V. 11 (7). – P. 360–362. DOI:10.1049/mnl.2016.0106.
73. Ghotbi, M. Y.; Hussein, M. Z. bin; Yahaya, A. H.; Rahman, M. Z. A. LDH-intercalated d-gluconate: Generation of a new food additive-inorganic nanohybrid compound // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2009. – V. 70 (6). – P. 948–954. DOI:10.1016/j.jpcs.2009.05.007.
74. Hong, M.-M.; Oh, J.-M.; Choy, J.-H. Encapsulation of Flavor Molecules, 4-Hydroxy-3-Methoxy Benzoic Acid, into Layered Inorganic Nanoparticles for Controlled Release of Flavor // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2008. – V. 8 (10). – P. 5018–5021. DOI:10.1166/jnn.2008.1385.
75. Oh, J.-M.; Choi, S.-J.; Lee, G.-E.; Kim, J.-E.; Choy, J.-H. Inorganic Metal Hydroxide Nanoparticles for Targeted Cellular Uptake Through Clathrin-

- Mediated Endocytosis // Chemistry - An Asian Journal. – 2009. – V. 4(1). – P. 67–73. DOI:10.1002/asia.200800290.
76. Aameena Shirin, V. K.; Sankar, R.; Johnson, A. P.; Gangadharappa, H. V.; Pramod, K. (Advanced drug delivery applications of layered double hydroxide // Journal of Controlled Release. – 2021. – V. 330. – P. 398–426. DOI:10.1016/j.jconrel.2020.12.041.
 77. Ebadi, M.; Bullo, S.; Buskara, K. et al.. Release of a liver anticancer drug, sorafenib from its PVA/LDH- and PEG/LDH-coated iron oxide nanoparticles for drug delivery applications // Scientific Reports. – 2020. – V. 10. DOI:10.1038/s41598-020-76504-5.
 78. Juanhua, C.; Yingying, M.; Tonglai, G.; Ying, H.; Guangshuo, W.; Fangfang, S.; Jiahong, G.; Xiongwei, Q.; Guoqing, C.; Zhigang, R.; Ruitao, Y.; Liye, S.; Dong, L. Assembled Fe₃O₄ nanoparticles on ZnAl LDH nanosheets as a biocompatible drug delivery vehicle for pH-responsive drug release and enhanced anticancer activity // Applied Clay Science. – 2022. – V. 228. – P. 106630. DOI:10.1016/j.clay.2022.106630.
 79. Jenisha Barnabas, M.; Parambadath, S.; Ha, C.-S. Amino modified core–shell mesoporous silica based layered double hydroxide (MS-LDH) for drug delivery // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2017. – V. 53. – P. 392–403. DOI:10.1016/j.jiec.2017.05.011.
 80. Kura, A. U.; Hussein-Al-Ali, S.; Hussein, M. Z.; Fakurazi, S.; Arulselvan, P. Development of a controlled-release anti-parkinsonian nanodelivery system using levodopa as the active agent // International Journal of Nanomedicine. – 2013. – V. 8. – P.1103-1110. DOI:10.2147/ijn.s39740.
 81. Hussein Al Ali, S.; Hussein, M. Z.; Hussein Al Ali, S.; Zainal, Z.; Nazrul Hakim, M.; Al-Qubaisi, M. Preparation of hippurate-zinc layered hydroxide nanohybrid and its synergistic effect with tamoxifen on HepG2 cell lines //

- International Journal of Nanomedicine. – 2011. – V. 6. – P. 3099-3111. DOI:10.2147/ijn.s24510.
82. Saifullah, B.; Hussein, M. Z.; Hussein-Al-Ali, S. H.; Arulselvan, P.; Fakurazi, S. Sustained release formulation of an anti-tuberculosis drug based on para-amino salicylic acid-zinc layered hydroxide nanocomposite // Chemistry Central Journal,. – 2013. – V. 7(1). – P. 72. DOI:10.1186/1752-153x-7-72.
 83. Wei, P.-R.; Cheng, S.-H.; Liao, W.-N.; Kao, K.-C.; Weng, C.-F.; Lee, C.-H. Synthesis of chitosan-coated near-infrared layered double hydroxide nanoparticles for in vivo optical imaging // Journal of Materials Chemistry. – 2012. – V. 22(12). – P. 5503-5513. DOI:10.1039/c2jm16447g.
 84. Zou, N.; & Plank, J. Intercalation of papain enzyme into hydrotalcite type layered double hydroxide // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2012. – V. 73(9). – P. 1127–1130. DOI:10.1016/j.jpcs.2012.04.016.
 85. Salata, O.V. Applications of nanoparticles in biology and medicine // Journal of Nanobiotechnology. – 2004. – V. 2(1). – P. 3. doi:10.1186/1477-3155-2-3.
 86. Qin, L.; Xue, M.; Wang, W.; Zhu, R.; Wang, S.; Sun, J.;Sun, X. The in vitro and in vivo anti-tumor effect of layered double hydroxides nanoparticles as delivery for podophyllotoxin // International Journal of Pharmaceutics. – 2010. – V. 388(1-2). –P. 223–230. DOI:10.1016/j.ijpharm.2009.12.044.
 87. Choi, S.-J.; Choy, J.-H. Layered double hydroxide nanoparticles as target-specific delivery carriers: uptake mechanism and toxicity // Nanomedicine. – 2011. – V. 6(5). – P. 803–814. DOI:10.2217/nnm.11.86.
 88. Sugano, K.; Kansy, M.; Artursson, P.; Avdeef, A.; Bendels, S.; Di, L.;Senner, F. Coexistence of passive and carrier-mediated processes in drug transport // Nature Reviews Drug Discovery. – 2010. – V.9(8). – P. 597–614. DOI:10.1038/nrd3187.

89. Wong, Y.; Markham, K.; Xu, Z. P.; Chen, M.; (Max) Lu, G. Q.; Bartlett, P. F.; Cooper, H. M. Efficient delivery of siRNA to cortical neurons using layered double hydroxide nanoparticles // *Biomaterials*. – 2010. – V. 31(33). – P. 8770–8779. DOI:10.1016/j.biomaterials.2010.077.
90. Choi, S.-J.; Oh, J.-M.; Choy, J.-H. Biocompatible Nanoparticles Intercalated with Anticancer Drug for Target Delivery: Pharmacokinetic and Biodistribution Study // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2010. – V. 10(4). – P. 2913–2916. DOI:10.1166/jnn.2010.1415.
91. Chaojie, Z.; Jianping, J.; Yingbo, J.; Zhi, P. X.; Lingxiao, Z. Beyond Drug Delivery System: Immunomodulatory Layered Double Hydroxide Nanoadjuvants Take an Essential Step Forward in Cancer Immunotherapy // *Accounts of Materials Research*. – 2023. – V. 4 (9). – P. 758-771 DOI: 10.1021/accountsmr.3c00094.
92. Kura, A. U.; Hussein, M. Z.; Fakurazi, S.; Arulselvan, P. Layered double hydroxide nanocomposite for drug delivery systems; bio-distribution, toxicity and drug activity enhancement // *Chemistry Central Journal*. – 2014. – V. 8(1). – P. 47. DOI:10.1186/s13065-014-0047-2.
93. Aisawa, S.; Takahashi, S.; Ogasawara, W.; Umetsu, Y.; Narita, E. Direct Intercalation of Amino Acids into Layered Double Hydroxides by Coprecipitation // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2001. – V. 162 (1). – P. 52–62. DOI:10.1006/jssc.2001.9340.
94. Sumizu, K. Oxidation of hypotaurine in rat liver // *Biochimica et Biophysica Acta*. – 1962. – V. 63(1). – P. 210–212. DOI:10.1016/0006-3002(62)90357-8.
95. Marcinkiewicz, J.; Kontny, E. Taurine and inflammatory diseases // *Amino Acids*. – 2012. – V. 46(1). – P. 7–20. DOI:10.1007/s00726-012-1361-4.

96. Dominy, J. E.; Simmons, C. R.; Hirschberger, L. L.; Hwang, J.; Coloso, R. M.; Stipanuk, M. H. Discovery and Characterization of a Second Mammalian Thiol Dioxygenase, Cysteamine Dioxygenase // *Journal of Biological Chemistry*. – 2007. – V. 282(35). – P. 25189–25198. DOI:10.1074/jbc.m703089200.
97. Johnson, M.R.; Barnes, S.; Kwakye, J. B.; Diasio, R. B. Purification and characterization of bile acid-CoA:amino acid N-acyltransferase from human liver // *Journal of Biological Chemistry*. – 1991. – V. 266(16). – P. 10227-10233. DOI:10.1016/S0021-9258(18)99213-6.
98. Naumann, K. Influence of chlorine substituents on biological activity of chemicals: a review // *Pest Management Science*. – 2000. – V. 56(1). – p. 3–21. DOI:10.1002/(sici)1526-4998(200001)56:1<3::aid-ps107>3.0.co;2-p.
99. Infection Prevention and Control of Epidemic- and Pandemic-Prone Acute Respiratory Infections in Health Care. Geneva // World Health Organization. – 2014.
100. McDonnell, G.; Russell, A. D. Antiseptics and Disinfectants: Activity, Action, and Resistance // *Clinical Microbiology Reviews*. – 1999. – V. 12(1). – P. 147–179. DOI:10.1128/cmr.12.1.147.
101. Христова, Н.; Ценова, М.; Иванова, М.; Грозданова, Е.; Давидова, С.; Геройска, С.; Борисова, М.; Георгиев, В.; Радостинова, Ж.; Младенова, С.; Паласкова, М.; Сачанска, Г. Антибактериален ефект на дезинфектанти и антисептици // Нов български университет, департамент «Природни науки», *Annual of Natural Sciences Department*. – 2020-2021. – P. 46-62. DOI:10.33919/ansd.20-21.6.5.
102. El Sayed, M.; Ghanerad, N.; Rahimi, F.; Shabanpoor, M.; Shabanpour, Z. Antibacterial Activity of Sodium Hypochlorite Gel versus Different Types of Root Canal Medicaments Using Agar Diffusion Test: An In Vitro Comparative

- Study // International Journal of Dentistry. – 2020. – P. 1–11.
DOI:10.1155/2020/6483026.
103. Gallandat, K.; Kolus, R. C.; Julian, T. R.; Lantagne, D. S. A systematic review of chlorine-based surface disinfection efficacy to inform recommendations for low-resource outbreak settings // American Journal of Infection Control. – 2020. –p. 1-14. DOI:10.1016/j.ajic.2020.05.014.
 104. Clasen, T.; Edmondson, P. Sodium dichloroisocyanurate (NaDCC) tablets as an alternative to sodium hypochlorite for the routine treatment of drinking water at the household level // International Journal of Hygiene and Environmental Health,. – 2006. – V. 209(2). – P. 173–181.
DOI:10.1016/j.ijheh.2005.11.004.
 105. Doan, L.; Forrest, H.; Fakis, A.; Craig, J.; Claxton, L.; Khare, M. Clinical and cost effectiveness of eight disinfection methods for terminal disinfection of hospital isolation rooms contaminated with *Clostridium difficile* 027 // Journal of Hospital Infection. – 2012. – V. 82(2). – P. 114–121.
DOI:10.1016/j.jhin.2012.06.014.
 106. Chaillot, D.; Bennici, S.; Brendlé, J. Layered double hydroxides and LDH-derived materials in chosen environmental applications: a review // Environmental Science and Pollution Research. – 2020. – P. 1-31.
DOI:10.1007/s11356-020-08498-6.
 107. Eitzinger, C.; Ehrlenbach, S.; Lindner, H.; Kremser, L.; Gottardi, W.; Debabov, D.; Orth, D. N-Chlorotaurine, a Long-Lived Oxidant Produced by Human Leukocytes, Inactivates Shiga Toxin of Enterohemorrhagic *Escherichia coli* // PLoS ONE. – 2012. – V. 7(11). – P. 47105.
DOI:10.1371/journal.pone.0047105.
 108. Gottardi, W.; Nagl, M. Active halogen compounds and proteinaceous material: loss of activity of topical anti-infectives by halogen consumption //

- Journal of Pharmacy and Pharmacology. – 2012. – V. 65(2). – P. 213–218.
DOI:10.1111/j.2042-7158.2012.01589.x.
109. Gottardi, W.; Klotz, S.; Nagl, M. Superior bactericidal activity of N-bromine compounds compared to their N-chlorine analogues can be reversed under protein load // Journal of Applied Microbiology. – 2014. – V. 116(6). – P. 1427–1437. DOI:10.1111/jam.12474.
 110. Fujioka, T.; Yoshikawa, H.; Eguchi, M.; Boivin, S.; Kodamatani, H. Application of stabilized hypobromite for controlling membrane fouling and N-nitrosodimethylamine formation // Chemosphere. – 2020. – V. 240, P. 124939. DOI:10.1016/j.chemosphere.2019.12.
 111. Baliou, S.; Sofopoulos, M.; Goulielmaki, M.; Spandidos, D. A.; Ioannou, P.; Kyriakopoulos, A. M.; Zoumpourlis, V. Bromamine T, a stable active bromine compound, prevents the LPS-induced inflammatory response // International Journal of Molecular Medicine. – 2021. – V. 47 (4). – P. 37. DOI:10.3892/ijmm.2021.4870.
 112. Devi, P.; Das, U.; Dalai, A. K. In-situ chemical oxidation: Principle and applications of peroxide and persulfate treatments in wastewater systems // Science of The Total Environment. – 2016. – V. 571. – P. 643–657. DOI:10.1016/j.scitotenv.2016.07.032.
 113. Ghanbari, F.; Moradi, M.; Gohari, F. Degradation of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous solutions using peroxymonosulfate/activated carbon/UV process via sulfate and hydroxyl radicals // Journal of Water Process Engineering. – 2016. – V. 9. – P. 22–28. DOI:10.1016/j.jwpe.2015.11.011.
 114. Giannakis, S.; Gamarra Vives, F. A.; Grandjean, D.; Magnet, A.; De Alencastro, L. F.; Pulgarin, C. Effect of advanced oxidation processes on the micropollutants and the effluent organic matter contained in municipal

- wastewater previously treated by three different secondary methods // *Water Research*. – 2015. – V. 84. – P. 295–306. DOI:10.1016/j.watres.2015.07.030.
115. Xu, Q.; Huang, Q.-S.; Wei, W.; Sun, J.; Dai, X.; Ni, B.-J. Improving the treatment of waste activated sludge using calcium peroxide // *Water Research*. – 2020. – V. 187. – P. 116440. DOI:10.1016/j.watres.2020.116440.
 116. Gottardi, W.; Debabov, D.; Nagl, M. N-Chloramines, a Promising Class of Well-Tolerated Topical Anti-Infectives // *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*. – 2013. – V. 57(3). – P. 1107–1114. DOI:10.1128/aac.02132-12.
 117. Akhavan-Kharazian, N.; Izadi-Vasafi, H. Preparation and characterization of chitosan/gelatin/nanocrystalline cellulose/calcium peroxide films for potential wound dressing applications // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2019. – V. 113. – P. 881-891. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2019.04.15.
 118. Burek, B. O.; Bormann, S.; Hollmann, F.; Bloh, J. Z.; Holtmann, D. Hydrogen peroxide driven biocatalysis // *Green Chemistry*. – 2019. – V. 21(12). – P. 3232–3249. DOI:10.1039/c9gc00633h.
 119. McEvoy, B.; Rowan, N. J. Terminal sterilization of medical devices using vaporized hydrogen peroxide (VH₂O₂): a review of current methods and emerging opportunities // *Journal of Applied Microbiology*. – 2019. – V. 127. – P. 1403-1420. DOI:10.1111/jam.14412.
 120. Briso, A. L. F.; Rahal, V.; Gallinari, M. O.; Soares, D. G.; Costa, C. A. de S. Complications from the Use of Peroxides // *Tooth Whitening*. – 2016. – P. 45–79. DOI:10.1007/978-3-319-38849-6_4.
 121. Behrangi, E.; Goodarzi, A.; Roohaninasab, M.; Sadeghzadeh-Bazargan, A.; NajarNobari, N.; Ghassemi, M. A Review of Scar Treatment Related to Acne and Burn // *Journalofcriticalreviews*. – 2020. – V. 7(4). – P. 714-722. DOI: 10.31838/jcr.07.04.133.

122. Murphy, E.; Friedman, A. J. Hydrogen peroxide and cutaneous biology: Translational applications, benefits, and risks // *Journal of the American Academy of Dermatology*. – 2019. – V. 81(6). – P. 1379-1386. DOI:10.1016/j.jaad.2019.05.030.
123. Fang, Q.; Ye, S.; Yang, H.; Yang, K.; Zhou, J.; Gao, Y.; Yang, Z. Application of layered double hydroxide-biochar composites in wastewater treatment: Recent trends, modification strategies, and outlook // *Journal of Hazardous Materials*. – 2021. – V. 420. – P. 126569. DOI:10.1016/j.jhazmat.2021.126569.
124. Wang, Z.; Fang, P.; Kumar, P.; Wang, W.; Liu, B.; Li, J. Controlled Growth of LDH Films with Enhanced Photocatalytic Activity in a Mixed Wastewater Treatment // *Nanomaterials*. –2019. – V. 9(6). – P. 807. DOI:10.3390/nano9060807.
125. Chen, M.; Cai, Y.; Zhang, M.; Yu, L.; Wu, F.; Jiang, J.; Yu, Y. Novel Ca-SLS-LDH nanocomposites obtained via lignosulfonate modification for corrosion protection of steel bars in simulated concrete pore solution // *Applied Clay Science*. – 2021. – V. 211. – P. 106195. DOI:10.1016/j.clay.2021.106195.
126. Xie, Z.-H.; Zhou, H.-Y.; He, C.-S.; Pan, Z.-C.; Yao, G.; Lai, B. Synthesis, application and catalytic performance of layered double hydroxide based catalysts in advanced oxidation processes for wastewater decontamination: A review // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – V. 414. – P. 128713. DOI:10.1016/j.cej.2021.128713.
127. Chaillot, D.; Bennici, S.; Brendlé, J. Layered double hydroxides and LDH-derived materials in chosen environmental applications: a review // *Environmental Science and Pollution Research*. –2020. – P. 1-31. DOI:10.1007/s11356-020-08498-6.

128. Kovalenko, V.; Kotok, V. «Smart» anti-corrosion pigment based on layered double hydroxide: construction and characterization // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2019. – V. 4. – P. 23-30. DOI:10.15587/1729-4061.2019.176690.
129. Kovalenko, V.; Kotok, V. Tartrazine-intercalated Zn–Al layered double hydroxide as a pigment for gel nail polish: synthesis and characterisation // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2020. – V. 3,(12). – P. 29-37. DOI:10.15587/1729-4061.2020.205607.
130. Kovalenko, V., Kotok, V. Determination of the applicability of Zn–Al layered double hydroxide, intercalated by food dye Orange Yellow S, as a cosmetic pigment // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2020. – V 5(12). – P. 81-89. DOI:10.15587/1729-4061.2020.214847.
131. Lim, S.-Y.; Park, H.; Lee, S.; Sung, D.-E.; Oh, S. Bactericidal effects of lettuce after subsequent washing with hypobromous acid and sodium hypochlorite // *Food Science and Biotechnology*. – 2012. – V. 21(6). – P. 1565–1570. DOI:10.1007/s10068-012-0208-9.
132. Winterbourn, C. C. Comparative reactivities of various biological compounds with myeloperoxidase-hydrogen peroxide-chloride, and similarity of oxidant to hypochlorite // *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects*. –1985. – V. 840(2). – P. 204–210. DOI:10.1016/0304-4165(85)90120-5.
133. Kitis, M. Disinfection of wastewater with peracetic acid: a review // *Environment International*. – 2004. – V. 30(1). – P. 47–55. DOI:10.1016/s0160-4120(03)00147-8.
134. Vimont, A.; Fliss, I.; Jean, J. Study of the Virucidal Potential of Organic Peroxyacids Against Norovirus on Food-Contact Surfaces // *Food and Environmental Virology*. –2014. – V. 7(1). – P. 49–57. DOI:10.1007/s12560-

014-9174-0.

135. He, X.; Mezyk, S. P.; Michael, I.; Fatta-Kassinos, D.; Dionysiou, D. D. Degradation kinetics and mechanism of β -lactam antibiotics by the activation of H_2O_2 and $Na_2S_2O_8$ under UV-254nm irradiation // *Journal of Hazardous Materials*. – 2014. – V. 279. – P. 375–383. DOI:10.1016/j.jhazmat.2014.07.008.
136. Kolthoff, I. M.; Carr, E. M. Volumetric Determination of Persulfate in Presence of Organic Substances // *Analytical Chemistry*. – 1953. – V. 25(2). – P. 298–301. DOI:10.1021/ac60074a024.
137. Gates-Rector, S.; Blanton, T. The Powder Diffraction File: a quality materials characterization database // *Powder Diffraction*. – 2019. – V. 34(4). – P. 352–360. DOI:10.1017/s0885715619000812.
138. Kovalenko, V., Borysenko, A., Kotok, V., Nafeev, R., Verbitskiy, V., Melnyk, O. (2022). Determination of the dependence of the structure of Zn-Al layered double hydroxides, as a matrix for functional anions in tercalation, on synthesis conditions. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 1 (12 (115)), 12–20. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2022.252738>.
139. Borysenko A. Yu, Kovalenko V. L., Kotok V. A. Synthesis and characterisation of Zn-Al layered double hydroxide, intercalated by food dye yellow sunset, as a cosmetic pigment // Тези ІХ наукової конференції «НАУКОВІ ПІДСУМКИ 2020 РОКУ». – ПП «ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ЦЕНТР». – 2021. – С. 32.
140. Borysenko A., Kovalenko V., Kotok V., Murashevych B. Determining the possibility of preparation of solid Zn-Al double-layer hydroxides intercalated with hypochlorite anion // *Virtual International Symposium on Sciences 2023 – UiTM Cawangan Negeri Sembilan* – 2023 – p. 98-99.
141. Borysenko A.Y., Chabanok O.O., Kovalenko V.L., Kotok V.A. Preparation of solid disinfectant materials from Zn-Al double-layer hydroxides

- intercalated with diclorisocyanurate // Тези XI Міжнародної науково-практичної інтернет-конференції здобувачів вищої освіти та молодих учених «Хімія і сучасні технології». – Дніпро: УДХТУ. – 2023. – с. 210-212.
142. Борисенко А.Ю., Дідух В.С., Чабанок О.О., Храмцова Д. В., Коваленко В.Л. Отримання Zn-Al подвійно-шарових гідроксидів інтеркальованих гіпохлоритом натрію, як сухих антисептичних засобів // Тези Тези «Сучасні досягнення в харчовій, органічній та полімерній хімії», присвячена світлій пам'яті д.х.н., проф. Воронова Станіслава Андрійовича. – Львів: Національний університет «Львівська політехніка» . – 2021. – с. 136.
143. Borysenko A.Y., Chabanok O.O., Kovalenko V.L., Kotok V.A. Preparation of solid disinfectant materials from Zn-Al double-layer hydroxides intercalated with diclorisocyanurate // Тези XI Міжнародної науково-практичної інтернет-конференції здобувачів вищої освіти та молодих учених «Хімія і сучасні технології». – Дніпро: УДХТУ. – 2023. – с. 210-212.
144. Борисенко А.Ю., Дідух В.С., Коваленко В.Л., Коток В.А., Чабанок О.О., Храмцова Д.В. Отримання та вивчення Zn-Al подвійно-шарових гідроксидів інтеркальованих аніоном гіпоброміду, як твердих дезінфектантів // Тези «Сучасні досягнення в харчовій, органічній та полімерній хімії», присвячена світлій пам'яті д.х.н., проф. Воронова Станіслава Андрійовича. – Львів: Національний університет «Львівська політехніка» . – 2023. с. 115.
145. Kovalenko, V.; Borysenko, A.; Kotok, V.; Verbitskiy, V.; Medianyk, V.; Stoliarenko, V.; Pepa, Y.; Simchenko, S.; Ved, V.; S. Ghazali, A. I. S. M. Determination of the possibility of the synthesis of Zn-Al layered double hydroxides, intercalated with proxyanions, as a perspective solid disinfectant. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies 2024, 2 (6 (128)), 49–55. DOI: 10.15587/1729-4061.2024.303030.

146. Борисенко А.Ю., Коваленко В.Л., Гартман М.В., Соколенко О.П. Синтез та дослідження Zn-Al подвійно-шарових гідроксидів інтеркальованих аніоном персульфату, як функціональних матеріалів // Тези VIII Міжнародної науково-практичної конференції «INNOVATIVE DEVELOPMENT OF SCIENCE, TECHNOLOGY AND EDUCATION». – Ванкувер, Канада: Науково-видавничий центр «Sci-conf.com.ua» Perfect Publishing. – 2024. – с. 201-207.

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

проректор з наукової та інноваційної
діяльності, доктор сільськогосподарських
наук, професор Юрій ГКА ШЧ

27 лютого 2025 р.

**Акт****випробовування дослідних препаратів**

Метою випробовування було експериментально визначити порівняльну ефективність застосування дослідних препаратів для лікування опікових ран у щурів. Основними завданнями випробовування було: дослідити *in vivo* ефективність застосування дослідних препаратів для лікування глибоких опіків; вивчити динаміку змін морфо-біохімічних показників в організмі щурів при опіках.

На базі Приватного Підприємства «Побутпром» на пілотній установці було одержано експериментальну партію цинк-алюмінієвого гіпохлорит-інтеркальованого подвійно-шарового гідроксиду, медом синтезу при підтримці постійного рН (8) та температури (15-20°C).

Дослідження проводили в навчально-науковій лабораторії кафедри інфекційних хвороб тварин Дніпровського державного аграрно-економічного університету та Науково-дослідному центрі біобезпеки та екологічного контролю ресурсів АПК «Biosafety-Center».

Планіметрія ранової поверхні проводилася з урахуванням загальної площі дефекту в мм². Оцінка швидкості загоєння ранового дефекту проводилася з використанням таких показників, як середня швидкість зменшення ранової поверхні в мм² за добу та зменшення площі рани у відсотках за добу за допомогою теста Попової Л. М., який ґрунтується на вимірюванні площі рани в динаміці. На рану накладався стерильний лист целофану, на який маркером наносяться контури рани. Потім целофан з отриманим контуром викладався на міліметровий папір для визначення площі рани та підрахунку кількості квадратних міліметрів всередині контуру.

Методологія проведення опікового досліджу на тваринах. Для цього превентивно тримінговану і знеболену новокаїновою блокадою шкіру боку тварин піддали опіковій травмі за допомогою шпателью, який нагрівали над полум'ям спиртового пальника, експозиція складала 5 секунд. Надалі за піддослідними тваринами велося спостереження протягом 12 діб.

Сформовано 6 групи тварин (по 5 в групі):

I група: дослідна (опік, правий бік, лікування препаратом Zn-Al-0,8-8-20 0,5 г + пластир Hydrocoll);

II група: дослідна (опік, правий бік, лікування препаратом Zn-Al-0,8-8-20 0,1 г + пластир Hydrocoll);

III група: дослідна (опік, правий бік, лікування препаратом Zn-Al-NaOCl-8-20 0,5 г + пластир Hydrocoll);

IV група: дослідна (опік, правий бік, лікування препаратом Zn-Al-NaOCl-8-20 0,1 г + пластир Hydrocoll);

V група: контрольна (опік без лікування);

VI група: контрольна (інтактні тварин – клінічно здорові, без опіку та лікування).

Нормалізовані результати спостережень за зміною ваги піддослідних тварин винесені у таблицю 1. За цими результатами можна зробити висновок про приріст ваги всіх груп, крім V групи (без лікування). Натомість тварини з IV групи показують значний приріст ваги близький до показників VI групи (без опіків).

У таблиці 2 наведено результати дослідження зміни площі опікових ран піддослідних пацієнтів. За результатами наведеними у таблиці можна зробити висновок, що для усіх груп окрім V (без лікування) та VI (без опіків) спостерігається поступове загоєння, однак IV група демонструє прискорене загоєння, що у купі із значним приростом ваги вказує на гарні перспективи одужання для піддослідних тварин.

Таблиця 1. – Зміна нормалізованої ваги піддослідних тварин.

	I група	II група	III група	IV група	V група	VI група
Доба спостереження	Нормалізована вага піддослідних щурів, абс. од.					
1	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
4	106,3	106,5	110,7	112,2	103,1	112,6
8	96,6	97,4	113,2	115,7	89,0	121,1
12	106,7	107,9	125,7	128,7	81,8	134,9

Таблиця 2. – зміна нормалізованої площі опіків піддослідних тварин.

	I група	II група	III група	IV група	V група	VI група
Доба спостереження	Нормалізована площа опіків, абс. од.					
1	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	0,0
4	111,9	114,1	104,3	90,7	307,1	0,0
8	149,6	112,5	123,6	81,4	319,5	0,0
12	102,9	89,5	95,3	45,3	354,8	0,0

В ході проведених випробувань показано значний позитивний вплив препарату Zn-Al-NaOCl-8-20 у концентрації 0,1 г на процес загоєння опікових ран піддослідних щурів.

Від ННІ УДХТУ УДУНТ:

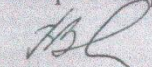
Доцент кафедри АХіХТХДтаКЗ

 к.т.н., Коваленко В.Л.

Аспірантка каф. АХіХТХДтаКЗ

 Борисенко А.Ю.

Від ДДАЕУ:

Завідувач кафедри інфекційних
хвороб тварин, доцент к.вет.н. Зажарський В.В.

Завідувач кафедр
Ветеринарної медицини
Доктор мед. наук
Професор



«Затверджую»

Ректор УДУНТ

Костянтин СУХИЙ

ДОВІДКА

про впровадження матеріалів дисертаційної роботи Борисенко А.Ю. на здобуття наукового ступеня доктора філософії на тему «Одержання інтеркальованих біологічно-активними речовинами Zn-Al подвійно-шаруватих гідроксидів» в практику навчального процесу ННІ УДХТУ «Український державний університет науки і технологій»

В дисертаційній роботі Борисенко Анастасії Юріївни розроблено технології направленого синтезу цинк-алюмінію подвійно-шаруватих гідроксидів, інтеркальованих сполуками з біологічною активністю. На основі цих технологій можливо також створити технологій синтезу подвійно-шаруватих гідроксидів іншого складу.

Наукові результати дисертаційної роботи Борисенко А. Ю. впроваджено в навчальний процес кафедри аналітичної хімії і хімічної технології харчових добавок та косметичних засобів ННІ УДХТУ «Український державний університет науки і технологій». Теоретичні та експериментальні результати, які отримано внаслідок проведених досліджень, використані в курсах лекцій, практичних та лабораторних заняттях з дисциплін: «Функціональна косметика», «Наукові дослідження за темою магістерської роботи» підготовки магістрів спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія (вибірковий блок Хімічні технології харчових добавок та косметичних засобів).

Завідувач кафедри аналітичної хімії і хімічної технології

харчових добавок та косметичних засобів

д.х.н., професор

Микола НІКОЛЕНКО

*Заступник
Генерального секретаря* *Доктор* *Юрій* *Рибак*

АКТ

Впровадження безперервної технології синтезу цинк-алюмінієвого гіпохлорит-інтеркальованого подвійно-шарового гідроксиду як біологічно-активного дезінфікуючого агенту

Акт складений про проектування протягом вересня-жовтня 2024 року аспіранткою ННІ «Українського державного хіміко-технологічного університету» УДУНТ Борисенко А.Ю. під керівництвом доцента Коваленко В.Л. та створення фахівцями Приватного Підприємства «Побутпром» експериментальної ділянки для синтезу цинк-алюмінієвого гіпохлорит-інтеркальованого подвійно-шарового гідроксиду, яка включала відділення підготовки розчинів нітратів цинку та алюмінію, відділення синтезу подвійно-шарового гідроксиду та відділення пост обробки одержаних осадів. На пілотній установці відпрацьовано режими базового технологічного процесу виробництва подвійно-шарового гідроксиду із проміжним визначенням вмісту активного хлору у одержаному продукті на базі ННІ «Українського державного хіміко-технологічного університету» УДУНТ.

Визначено, що собівартість процесу синтезу цинк-алюмінієвого гіпохлорит-інтеркальованого подвійно-шарового гідроксиду складає: для синтезу з солей металів цинку та алюмінію з метою використання в якості твердих дезінфікуючих агентів - в еквіваленті 19,3 доларів США за 1 кг гідроксиду. Оскільки собівартість хімічного методу синтезу гідроксиду методом, що застосовується в промисловості, складає 40-45 доларів США, слід зазначити економічну доцільність виробництва цинк-алюмінієвого гіпохлорит-інтеркальованого подвійно-шарового гідроксиду.

На пілотній установці було отримано експериментальну партію цинк-алюмінію гіпохлорит-інтеркальованого подвійно-шарового гідроксиду масою 1 кг для проведення тестування на біологічних об'єктах з метою поліпшення процесу загоєння ран.

21.11.2024



Директор ПП «Побутпром»

Макренко О.С.

Засвідчується
Чесно *сервіс* *Ві* *Технік* *Відвіду*

Список публікацій за темою дисертації

1. Kovalenko, V.; Borysenko, A.; Kotok, V.; Verbitskiy, V.; Medianyk, V.; Stoliarenko, V.; Pepa, Y.; Simchenko, S.; Ved, V.; S. Ghazali, A. I. S. M. Determination of the possibility of the synthesis of Zn-Al layered double hydroxides, intercalated with proxyanions, as a perspective solid disinfectant. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies* 2024, 2 (6 (128)), 49–55. DOI: 10.15587/1729-4061.2024.303030.
2. Kovalenko, V.; Kotok, V.; Borysenko, A.; Dopira, A.; Rezvantseva, A.; Nafeev, R.; Verbitskiy, V.; Sukhomlyn, D. Investigation of the characteristics of Zn-Al layered double hydroxides, intercalated with natural dyes from spices, as a cosmetic pigments. *East ern-Euro pean Journal of Ent erprise Technologies* 2022, 3 (12 (117)), 52–59. DOI: 10.15587/1729-4061.2022.260170.
3. Kovalenko, V.; Borysenko, A.; Kotok, V.; Nafeev, R.; Verbitskiy, V.; Melnyk, O. Determination of technological parameters of Zn-Al layered double hydroxides, as a matrix for functional anions intercalation, under different synthesis conditions/*East ern-Euro pean Journal of Enterpr ise Technologies* 2022 2 (6 (116)), 25–32. DOI: 10.15587/1729- 4061.2022.254496.
4. Kovalenko, V., Borysenko, A., Kotok, V., Nafeev, R., Verbitskiy, V., Melnyk, O. (2022). Determination of the dependence of the structure of Zn-Al layered double hydroxides, as a matrix for functional anions in tercalation, on synthesis conditions. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 1 (12 (115)), 12–20. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2022.252738>.
5. Borysenko A. Yu, Kovalenko V. L., Kotok V. A. Synthesis and characterisation of Zn-Al layered double hydroxide, intercalated by food dye yellow sunset, as a

- cosmetic pigment // Тези ІХ наукової конференції «НАУКОВІ ПІДСУМКИ 2020 РОКУ». – ПП «ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ЦЕНТР» . – 2021. – С. 32.
6. Borysenko A., Kovalenko V., Kotok V., Murashevych B. Determining the possibility of preparation of solid Zn-Al double-layer hydroxides intercalated with hypochlorite anion // Virtual International Symposium on Sciences 2023 – UiTM Cawangan Negeri Sembilan – 2023 – p. 98-99.
 7. Борисенко А.Ю., Коваленко В.Л., Гартман М.В., Соколенко О.П. Синтез та дослідження Zn-Al подвійно-шарових гідроксидів інтеркальованих аніоном персульфату, як функціональних матеріалів // Тези VIII Міжнародної науково-практичної конференції «INNOVATIVE DEVELOPMENT OF SCIENCE, TECHNOLOGY AND EDUCATION». – Ванкувер, Канада: Науково-видавничий центр «Sci-conf.com.ua» Perfect Publishing. – 2024. – с. 201-207.
 8. Borysenko A.Y., Chabanok O.O., Kovalenko V.L., Kotok V.A. Preparation of solid disinfectant materials from Zn-Al double-layer hydroxides intercalated with diclorisocyanurate // Тези XI Міжнародної науково-практичної інтернет-конференції здобувачів вищої освіти та молодих учених «Хімія і сучасні технології». – Дніпро: УДХТУ. – 2023. – с. 210-212.
 9. Borysenko A., Skrypnyk K., Kovalenko V., Kotok V. Synthesis of Zn-Al double-layer hydroxides intercalated with peroxides as prospective components of components of cosmetic products // Тези XI Міжнародної науково-практичної інтернет-конференції здобувачів вищої освіти та молодих учених «Хімія і сучасні технології». – Дніпро: УДХТУ. – 2023. – с. 57-59.
 10. Борисенко А.Ю., Дідух В.С., Коваленко В.Л., Коток В.А., Чабанок О.О., Храмова Д.В. Отримання та вивчення Zn-Al подвійно-шарових гідроксидів інтеркальованих аніоном гіпоброміду, як твердих дезінфектантів // Тези «Сучасні досягнення в харчовій, органічній та

полімерній хімії», присвячена світлій пам'яті д.х.н., проф. Воронова Станіслава Андрійовича. – Львів: Національний університет «Львівська політехніка» . – 2023. с. 115.

- 11.Борисенко А.Ю., Дідух В.С., Чабанок О.О., Храмцова Д. В., Коваленко В.Л. Отримання Zn-Al подвійно-шарових гідроксидів інтеркальованих гіпохлоритом натрію, як сухих антисептичних засобів // Тези Тези «Сучасні досягнення в харчовій, органічній та полімерній хімії», присвячена світлій пам'яті д.х.н., проф. Воронова Станіслава Андрійовича. – Львів: Національний університет «Львівська політехніка» . – 2021. – с. 136.

ДОДАТОК Д

Принципові технологічні схеми одержання різноманітних ПШГ
інтеркальованих біологічно-активними аніонами

Принципову схему отримання Zn-Al ПШГ інтеркальованих аніоном дихлоізоціанурату наведено на рисунку Д.1. Опис потоків наведено у таблиці Д.1, перелік апаратів занесено у таблицю Д.2.

Тверді солі нітрата цинку та алюмінію подаються із бункерів для зберігання сухих 1 речовин (потоки 30 та 31) на ваги 2, після чого розчиняються у дистильованій воді (потік 1) у першому резервуарі з мішалкою 3.

Оскільки дихлорізоціанурат натрію існує у сухому вигляді, він (потік 33) подається із бункеру для зберігання сухих компонентів 1 на ваги 2. Відважена кількість дихлорізоціанурату натрію розчиняється у попередньо розчиненому у невеликій кількості дистильованої води гідроксиді натрію (потік 32) у резервуарі з мішалкою 3.

Після повного розчинення реактивів вони двома потоками при однаковій швидкості подаються у реактор з мішалкою і підтримкою температури 4. Оскільки схема є типовою, подальше протікання процесу отримання готового продукту відбувається аналогічним чином відповідно до опису схеми на рисунку 7.1.

Двопотокова принципова схема одержання Zn-Al ПШГ інтеркальованих кармаміном і його похідними із настою прянощів наведена на рисунку Д.2. Опис потоків наведено у таблиці Д.3, перелік апаратів занесено у таблицю Д.4. Типова схема на стадії приготування розчинів-реагентів додано схему ділянки тримання водного екстракту (настою) сафлору.

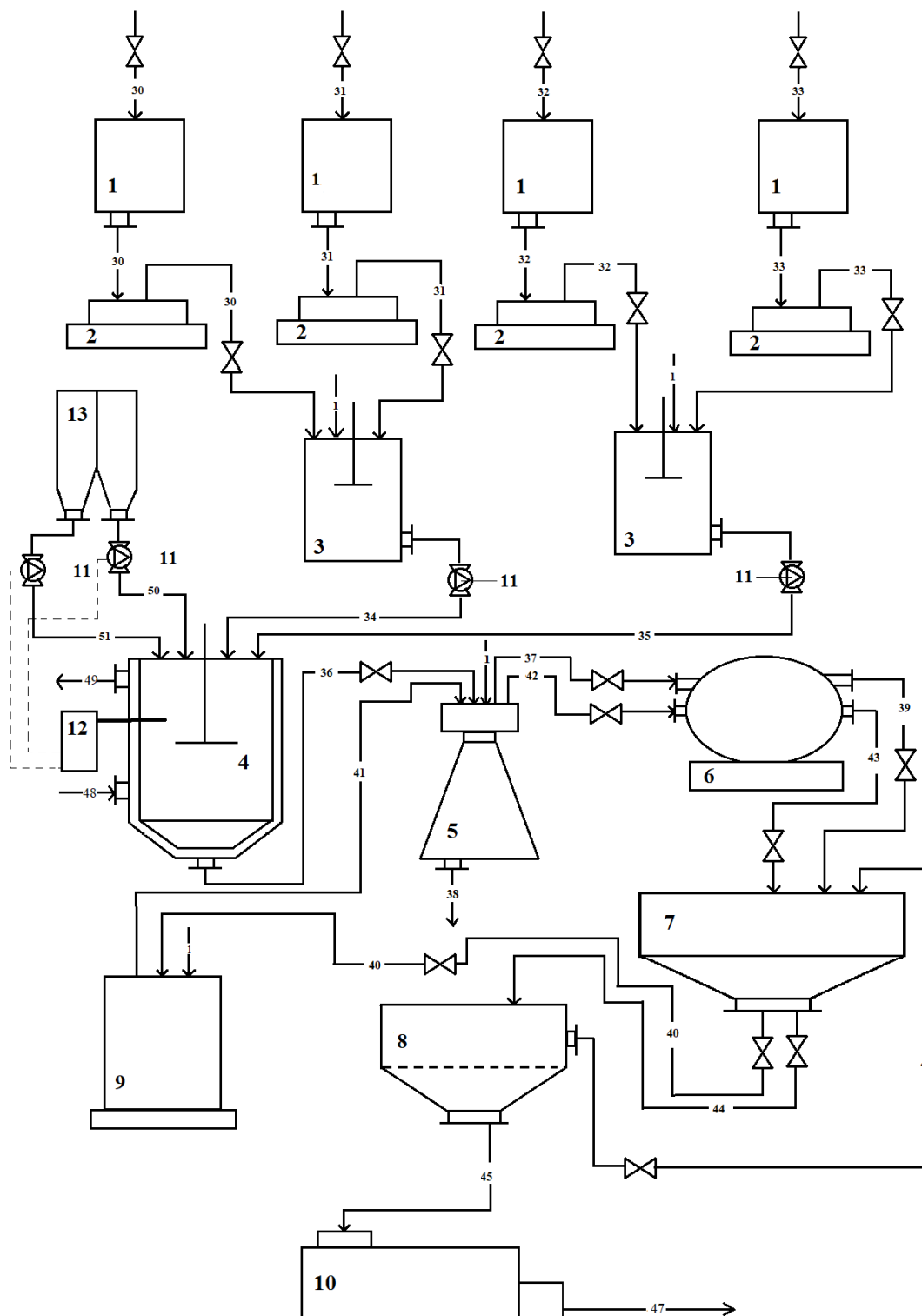


Рисунок Д.1 – Принципова технологічна схема одержання Zn-Al ПШГ інтеркальованих дихлорізоціанурат-аніоном.

Таблиця Д.1– Перелік потоків технологічної схеми на рисунку Д.1

Номер потоку	Найменування
----1-----1----	Дистильована вода
----30-----30----	Нітрат алюмінію дев'ятиводний сухий
----31-----31----	Нітрат цинку шестиводний сухий
----32-----32----	Гідроксид натрію сухий
----33-----33----	Дихлорізоціанурат натрію сухий
----34-----34----	Нітрат цинку та нітрат алюмінію розчин
----35-----35----	Гідроксид натрію та дихлорізоціанурат натрію розчин
----36-----36----	ПШГ та маточний розчин
----37-----37----	Профільтрований вологий ПШГ з водорозчинними домішками
----38-----38----	Маточний розчин
----39-----39----	Сухий ПШГ з водорозчинними домішками
----40-----40----	Сухий подрібнений ПШГ з водорозчинними домішками
----41-----41----	Суміш промитого ПШГ та розчинених у воді домішок
----42-----42----	Вологий чистий ПШГ
----43-----43----	Сухий чистий ПШГ
----44-----44----	Сухий чистий подрібнений ПШГ
----45-----45----	Сухий чистий просіяний ПШГ
----46-----46----	Сухий чистий не просіяний ПШГ
----47-----47----	Розфасований і упакований готовий продукт
----48-----48----	Технологічна гаряча вода
----49-----49----	Технологічна вода охолоджена
----50-----50----	Гідроксид натрію для регулювання рН

----51-----51----	Соляна кислота для регулювання рН
-------------------	-----------------------------------

Таблиця Д.2 – Перелік потоків технологічної схеми на рисунку Д.1.

Позиція	Найменування	Кількість
1	Бункер для зберігання сухих компонентів	4
2	Ваги технічні	4
3	Резервуар із мішалкою	2
4	Реактор із мішалкою та підтримкою температури	1
5	Фільтраційна установка	1
6	Сушильна установка	1
7	Дробарка	1
8	Сито	1
9	Резервуар для промивання	1
10	Апарат для фасування та пакування	1
11	Насоси	4
12	рН-метр	1
13	Резервуари з розчинами для регулювання рН	1

На етапі приготування розчинів сухий гідроксид натрію (потік 32) із бункеру для зберігання сухих компонентів 1 подається на ваги 2. Зважений гідроксид натрію розчиняється у резервуарі з мішалкою 3 у дистильованій воді (потік 1). Для приготування настою сафлору з метою вилучення з прянощі картаміну та його похідних сухий сафлор (потік 50) та дистильована вода подаються у резервуар з ситом та підтримкою температури 14, де суспензія витримується при температурі 90 °С протягом 1 години. Отриманий настій (потік 51) подається на фільтраційну установку (5) де чистий настій відділяється від

залишків прянощі (53). Настій (потік 52) подається у резервуар з мішалкою 3 разом із заздалегідь зваженими солями нітратами цинку та алюмінію.

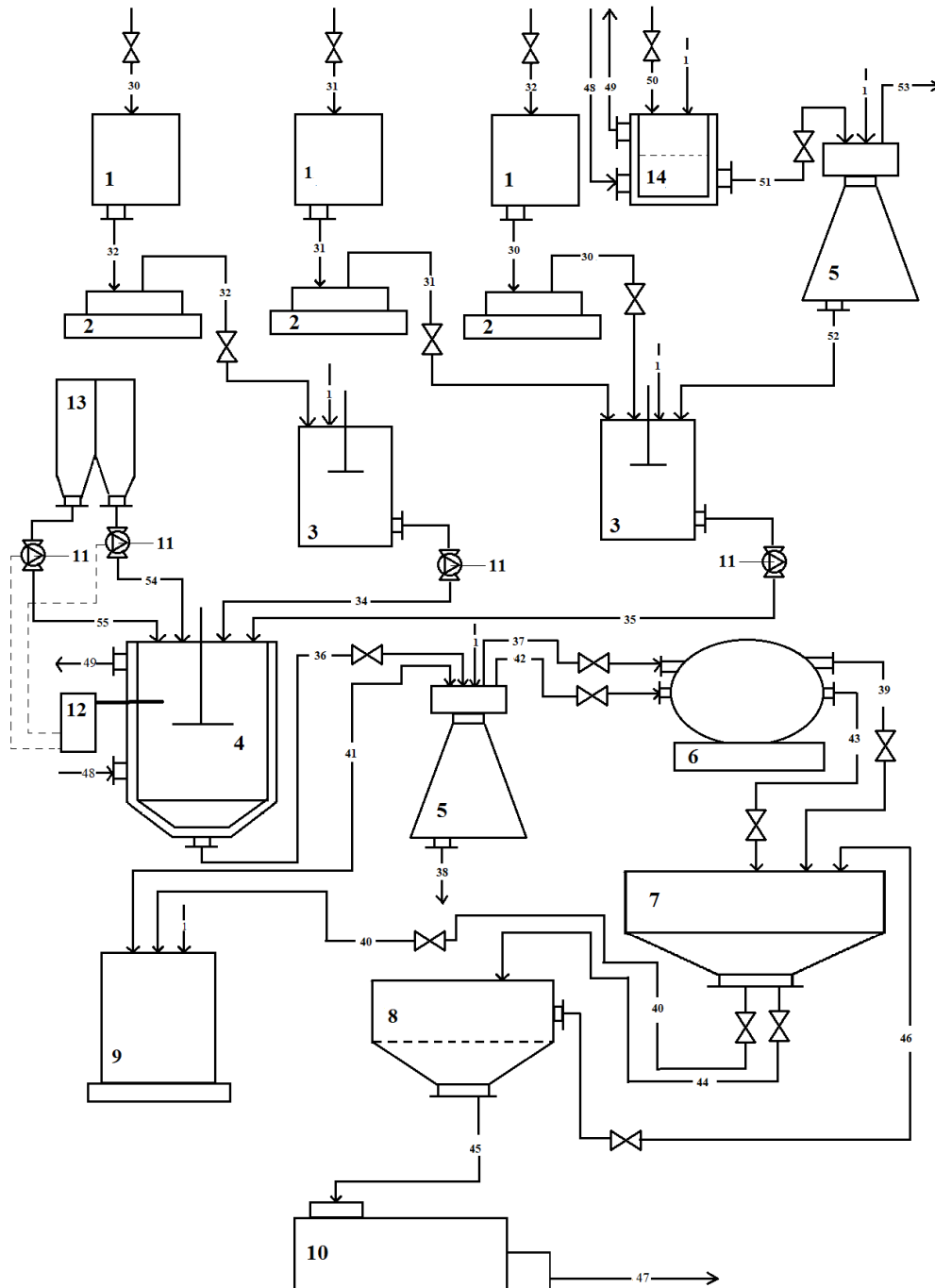


Рисунок Д.2 – Принципова технологічна схема одержання Zn-Al ПШГ інтеркальованих картаміном і його похідними із настою прянощів.

Таблиця Д.3 – Перелік потоків технологічної схеми на рисунку Д.2.

Номер потоку	Найменування
----1-----1----	Дистильована вода
----30-----30----	Нітрат алюмінію дев'ятиводний сухий
----31-----31----	Нітрат цинку шестиводний сухий
----32-----32----	Гідроксид натрію сухий
----34-----34----	Гідроксид натрію розчин
----35-----35----	Нітрат цинку, нітрат алюмінію розчин та настій сафлору розчин
----36-----36----	ПШГ та маточний розчин
----37-----37----	Профільтрований вологий ПШГ з водорозчинними домішками
----38-----38----	Маточний розчин
----39-----39----	Сухий ПШГ з водорозчинними домішками
----40-----40----	Сухий подрібнений ПШГ з водорозчинними домішками
----41-----41----	Суміш промитого ПШГ та розчинених у воді домішок
----42-----42----	Вологий чистий ПШГ
----43-----43----	Сухий чистий ПШГ
----44-----44----	Сухий чистий подрібнений ПШГ
----45-----45----	Сухий чистий просіяний ПШГ
----46-----46----	Сухий чистий не просіяний ПШГ
----47-----47----	Розфасований і упакований готовий продукт
----48-----48----	Технологічна гаряча вода
----49-----49----	Технологічна вода охолоджена
----50-----50----	Сафлор красильний сухий

----51-----51----	Настій сафлору із залишками сухих домішок
----52-----52----	Настій сафлору рідкий
----53-----53----	Залишками сухих домішок тверді
----54-----54----	Гідроксид натрію для регулювання рН
----55-----55----	Соляна кислота для регулювання рН

Таблиця Д.4 – Апарати наведені на технологічній схемі на рисунку Д.2.

Позиція	Найменування	Кількість
1	Бункер для зберігання сухих компонентів	3
2	Ваги технічні	3
3	Резервуар із мішалкою	2
4	Реактор із мішалкою та підтримкою температури	1
5	Фільтраційна установка	2
6	Сушильна установка	1
7	Дробарка	1
8	Сито	1
9	Резервуар для промивання	1
10	Апарат для фасування та пакування	1
11	Насоси	4
12	рН-метр	1
13	Резервуари з розчинами для регулювання рН	1
14	Резервуар з ситом та підтримкою температури	1

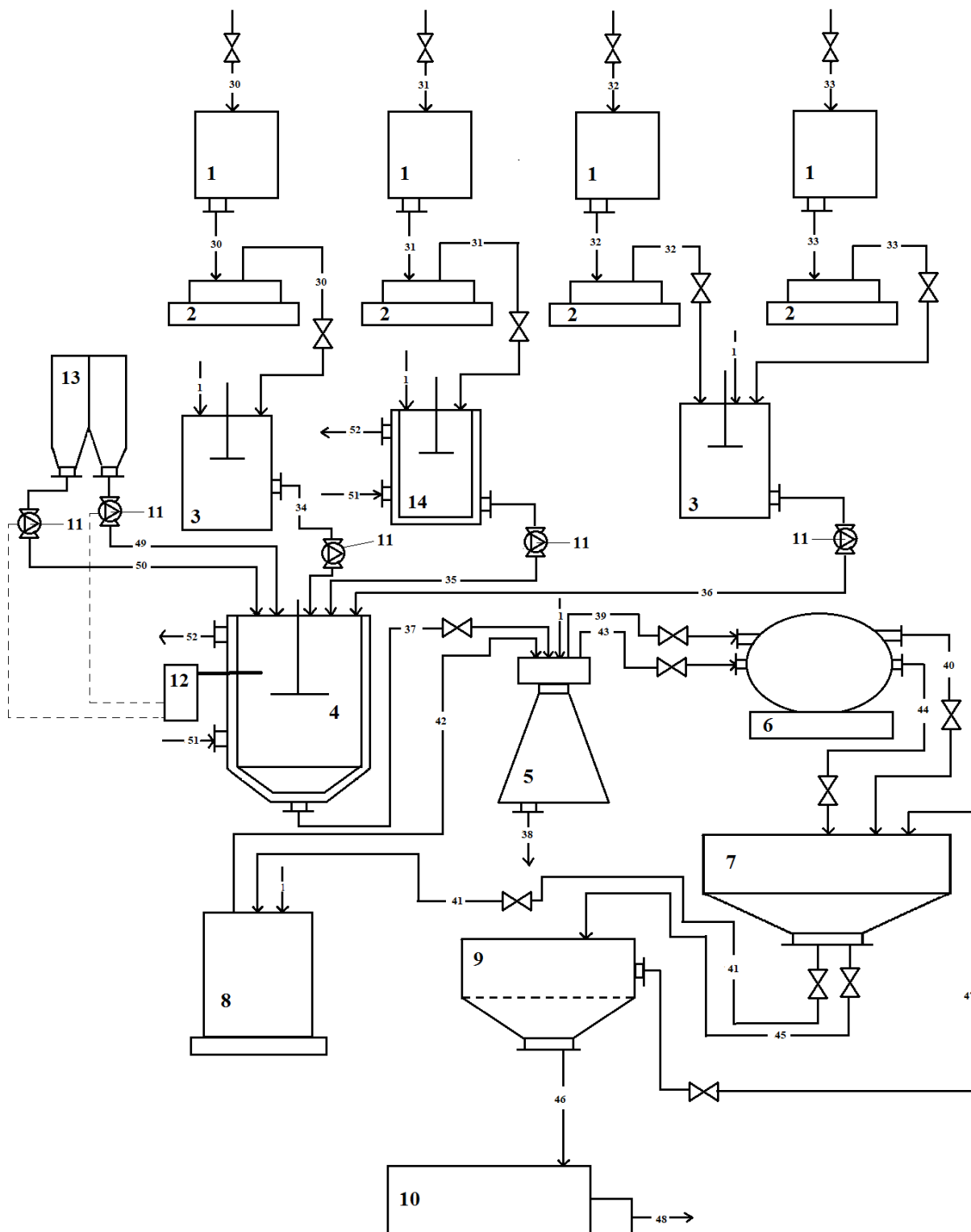


Рисунок Д.3 – Принципова технологічна схема одержання Zn-Al ПШГ інтеркальованих аніоном персульфату.

Таблиця Д.5 – Перелік потоків технологічної схеми на рисунку Д.3.

Номер потоку	Найменування
----1-----1----	Дистильована вода
----30-----30----	Гідроксид натрію сухий
----31-----31----	Персульфат натрію сухий
----32-----32----	Нітрат цинку шестиводний сухий
----33-----33----	Нітрат алюмінію дев'ятиводний сухий
----34-----34----	Гідроксид натрію розчин
----35-----35----	Персульфат натрію розчин
----36-----36----	Нітрат цинку, нітрат алюмінію розчин та настій сафлору розчин
----37-----37----	ПШГ та маточний розчин
----38-----38----	Маточний розчин
----39-----39----	Профільтрований вологий ПШГ з водорозчинними домішками
----40-----40----	Сухий ПШГ з водорозчинними домішками
----41-----41----	Сухий подрібнений ПШГ з водорозчинними домішками
----42-----42----	Суміш промитого ПШГ та розчинених у воді домішок
----43-----43----	Вологий чистий ПШГ
----44-----44----	Сухий чистий ПШГ
----45-----45----	Сухий чистий подрібнений ПШГ
----46-----46----	Сухий чистий просіяний ПШГ
----47-----47----	Сухий чистий не просіяний ПШГ
----48-----48----	Розфасований і упакований готовий продукт
----49-----49----	Гідроксид натрію для регулювання рН

----50-----50----	Соляна кислота для регулювання рН
----51-----51----	Технологічна гаряча вода
----52-----52----	Технологічна вода охолоджена

Таблиця Д.6 – Апарати наведені на технологічній схемі на рисунку Д.3.

Позиція	Найменування	Кількість
1	Бункер для зберігання сухих компонентів	4
2	Ваги технічні	4
3	Резервуар із мішалкою	2
4	Реактор із мішалкою та підтримкою температури	1
5	Фільтраційна установка	2
6	Сушильна установка	1
7	Дробарка	1
8	Резервуар для промивання	1
9	Сито	1
10	Апарат для фасування та пакування	1
11	Насоси	5
12	рН-метр	1
13	Резервуари з розчинами для регулювання рН	1
14	Резервуар з мішалкою та підтримкою температури	1

Подальше протікання процесу отримання готового продукту відбувається аналогічним чином відповідно до опису схеми на рисунку 7.1, однак нумерація потоків та апаратів може бути частково змінена.

Для одержання Zn-Al ПШГ інтеркальованих аніоном персульфату, зважаючи на природу активної речовини, запропоновано та складено

трьохпотокову схему (рис. Д.3). Відомо, що персульфат в нейтральних і кислих середовищах. При $pH > 8,5$ він починає швидко розкладатися, повне розкладання відбувається при $pH\ 10,7-10,8$.

Перелік потоків та апаратів наведено у таблицях Д.5 та Д.6. Сухий персульфат натрію із бункеру для зберігання сухих речовин 1 зважують на вагах 2 та, оскільки він є погано розчинним при низьких температурах, він подається у резервуар з мішалкою і підтримкою температури 14, де розчиняється у дистильованій воді (потік 1) при 40 °С. Розчини солей нітратів металів та розчин гідроксиду натрію готуються аналогічним чином до попередніх схем. Розчини солей-прекурсорів (потік 36), гідроксиду натрію (потік 34) та персульфату натрію (потік 35) з однаковою швидкістю подаються до реактора з мішалкою та підтримкою температури 4. Надалі процес відбувається аналогічним чином до опису схеми 7.1 із можливим зміщенням нумерації потоків та апаратів у зв'язку із зміною кількості потоків та модифікацією схеми.

Принципова технологічна схема одержання Zn-Al ПШГ інтеркальованих пероксимолочною кислотою та перекисом наведена на рисунку Д.4. Перелік потоків та апаратів наведено у таблицях Д.7 та Д.8 відповідно. Розчин пероксимолочної кислоти (потік 31) та перекису із резервуару для зберігання рідких речовин 14 подається у резервуар з мішалкою 3, де доводиться до необхідного об'єму дистильованою водою (потік 1). Далі процес одержання функціонального матеріалу на основі Zn-Al ПШГ відбувається за аналогією із описом схеми 7.1. Нумерація потоків та апаратів може бути змінена.

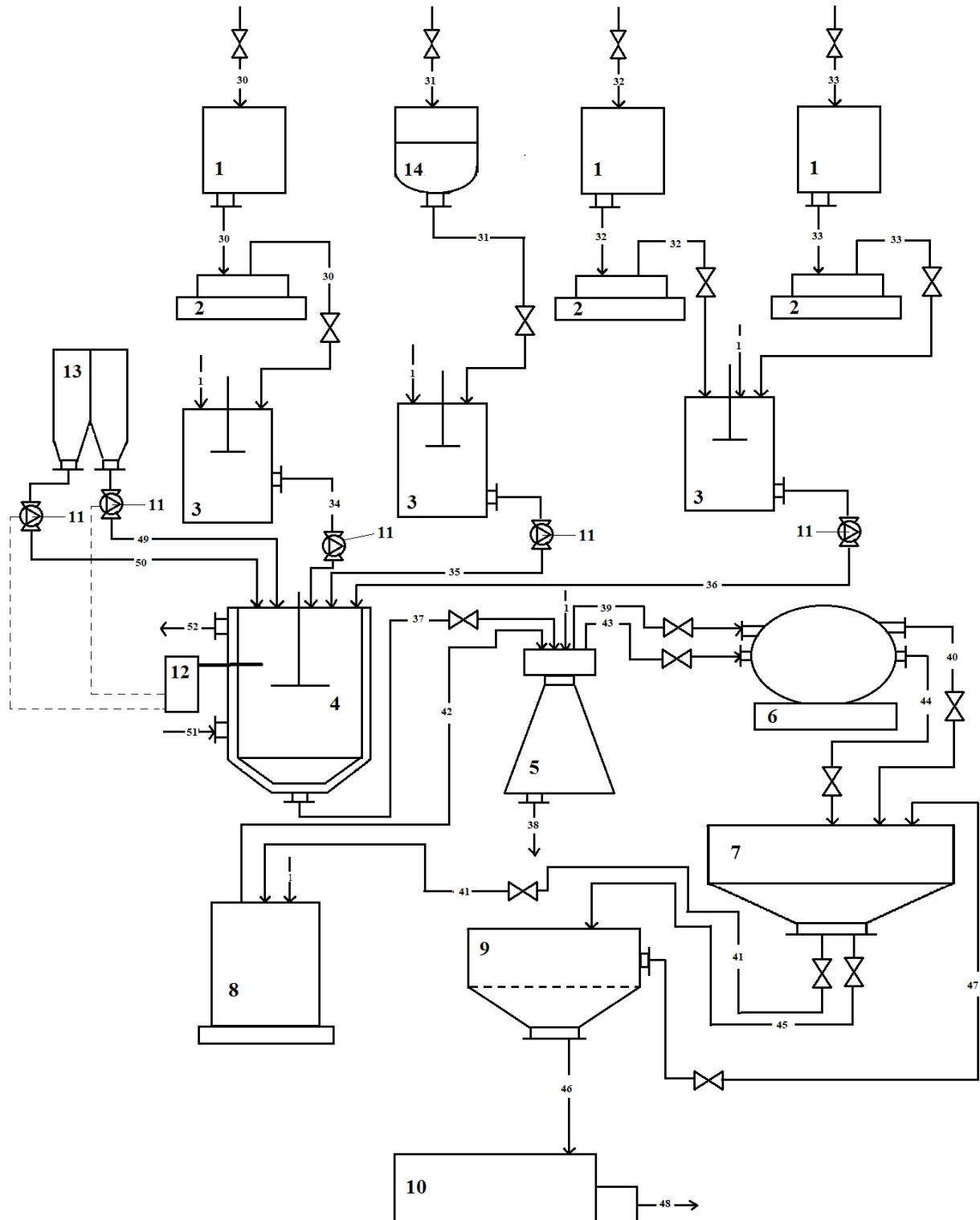


Рисунок Д.4 – Принципова технологічна схема одержання Zn-Al ЛШГ інтеркальованих пероксимолочною кислотою та перекисом водню.

Таблиця Д.7 – Перелік потоків технологічної схеми на рисунку Д.4.

Номер потоку	Найменування
----1-----1----	Дистильована вода
----30-----30----	Гідроксид натрію сухий
----31-----31----	Пероксимолочна кислота та перекис водню концентрат розчин
----32-----32----	Нітрат цинку шестиводний сухий
----33-----33----	Нітрат алюмінію дев'ятиводний сухий
----34-----34----	Гідроксид натрію розчин
----35-----35----	Пероксимолочна кислота та перекис водню розчин
----36-----36----	Нітрат цинку, нітрат алюмінію розчин та настій сафлору розчин
----37-----37----	ПШГ та маточний розчин
----38-----38----	Маточний розчин
----39-----39----	Профільтрований вологий ПШГ з водорозчинними домішками
----40-----40----	Сухий ПШГ з водорозчинними домішками
----41-----41----	Сухий подрібнений ПШГ з водорозчинними домішками
----42-----42----	Суміш промитого ПШГ та розчинених у воді домішок
----43-----43----	Вологий чистий ПШГ
----44-----44----	Сухий чистий ПШГ
----45-----45----	Сухий чистий подрібнений ПШГ
----46-----46----	Сухий чистий просіяний ПШГ
----47-----47----	Сухий чистий не просіяний ПШГ
----48-----48----	Розфасований і упакований готовий продукт

----49-----49----	Гідроксид натрію для регулювання рН
----50-----50----	Соляна кислота для регулювання рН
----51-----51----	Технологічна гаряча вода
----52-----52----	Технологічна вода охолоджена

Таблиця Д.8 – Апарати наведені на технологічній схемі на рисунку Д.4.

Позиція	Найменування	Кількість
1	Бункер для зберігання сухих компонентів	3
2	Ваги технічні	3
3	Резервуар із мішалкою	3
4	Реактор із мішалкою та підтримкою температури	1
5	Фільтраційна установка	2
6	Сушильна установка	1
7	Дробарка	1
8	Резервуар для промивання	1
9	Сито	1
10	Апарат для фасування та пакування	1
11	Насоси	5
12	рН-метр	1
13	Резервуари з розчинами для регулювання рН	1
14	Бункер для зберігання рідких компонентів	1

Спираючись на висновки складені до експериментальних розділів визначено рекомендовані технологічні параметри для отримання різних видів Zn-Al ПШГ інтеркальованих функціональними аніонами (табл. Д.9).

Таблиця Д.9 – Рекомендовані технологічні параметри для одержання Zn-Al ПШГ інтеркальованих біологічно-активними сполуками.

Продукт	Технологічні параметри	Значення	Коментар
Дихлорізоціанурат-інтеркальований ПШГ Zn-Al-DCI-8-15 Zn-Al-DCI-8-35	рН одержання	8	
	Температура t , °C	15, 35	Обидва зразки характеризуються гарним вмістом активної речовини і високою біологічною активністю.
	Співвідношення Zn:Al:An ⁻	4:1:1	
	Швидкість подачі реагентів J, л/год	0,8	
	Час дозрівання продукту T_1 , год	0,5	
	Час просушування T_2 , год	24	
Гіпоброміт-інтеркальований ПШГ Zn-Al-NaOBr-8-25	рН одержання	8	
	Температура t , °C	25	
	Співвідношення Zn:Al:An ⁻	4:1:1,5	Рекомендується брати надлишок інтеркальованого компонента у півтора рази

	Швидкість подачі реагентів J, л/год	0,8	
	Час дозрівання продукту T ₁ , год	0,5	
	Час просушування T ₂ , год	24	
ПШГ інтеркальований перекисом водню Zn-Al-H ₂ O ₂ -10-20	pH одержання	10	
	Температура t, °C	20	
	Співвідношення Zn:Al:An ⁻	4:1:0,66	
	Швидкість подачі реагентів J, л/год	0,8	
	Час дозрівання продукту T ₁ , год	0,5	
	Час просушування T ₂ , год	24	
ПШГ інтеркальований персульфат- аніоном Zn-Al-S ₂ O ₈ -8-20	pH одержання	8	
	Температура t, °C	20	
	Співвідношення Zn:Al:An ⁻	4:1:1	
	Швидкість подачі реагентів J, л/год	0,8	
	Час дозрівання продукту T ₁ , год	0,5	

	Час просушування T_2 , год	24	
ПШГ інтеркальований картаміном та його похідними Zn-Al-ST-10-80	pH одержання	10	
	Температура t , °C	80	
	Співвідношення $Zn:Al:An^-$	4:1:X	Точний вміст картаміну вилученого з настою прянощів невідомий
	Швидкість подачі реагентів J, л/год	0,8	
	Час дозрівання продукту T_1 , год	0,5	
	Час просушування T_2 , год	24	

ДОДАТОК Е

Результати мікробіологічного дослідження зразків Zn-Al ПШГ

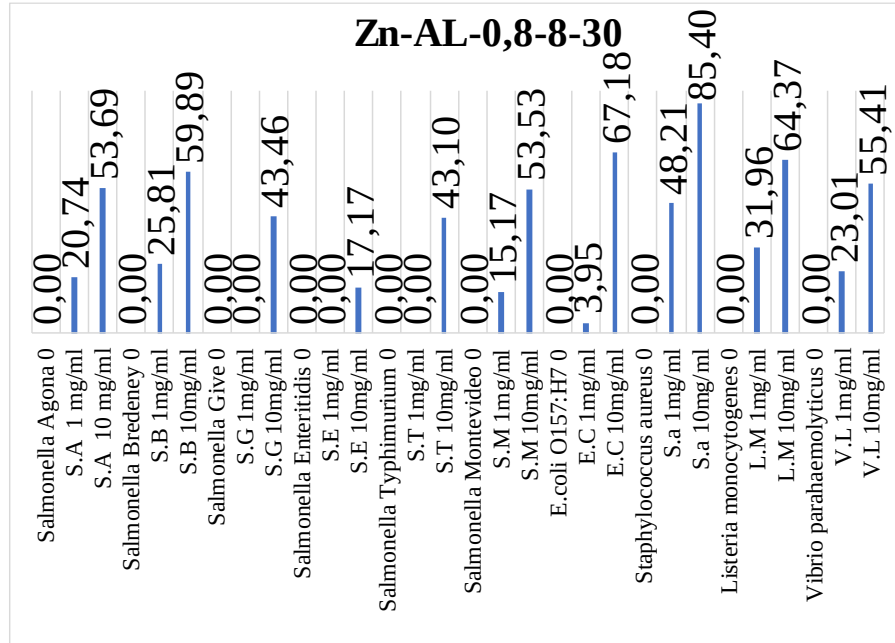


Рисунок Е.1 – Результати мікробіологічного дослідження зразку Zn-Al-0,8-8-30.

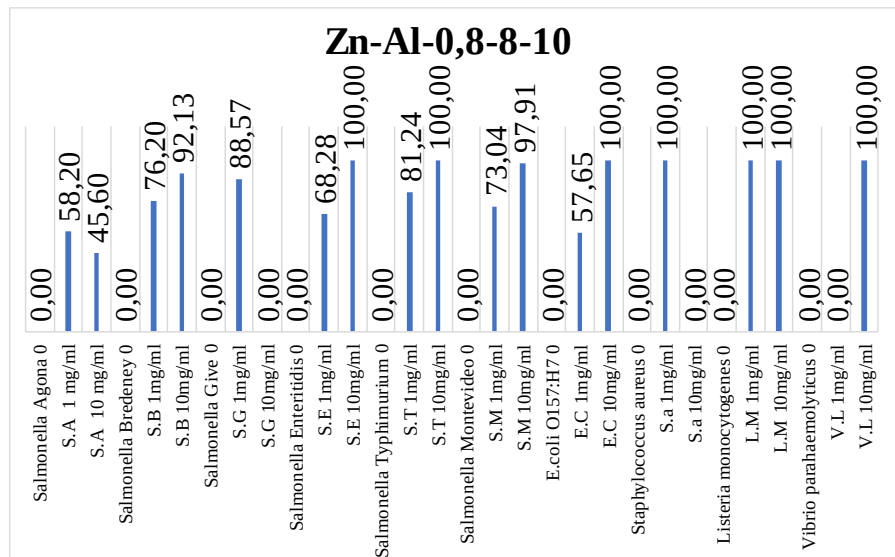


Рисунок Е.2 – Результати мікробіологічного дослідження зразку Zn-Al-0,8-8-10 (по осі У відкладено відсоток смертності мікроорганізмів).

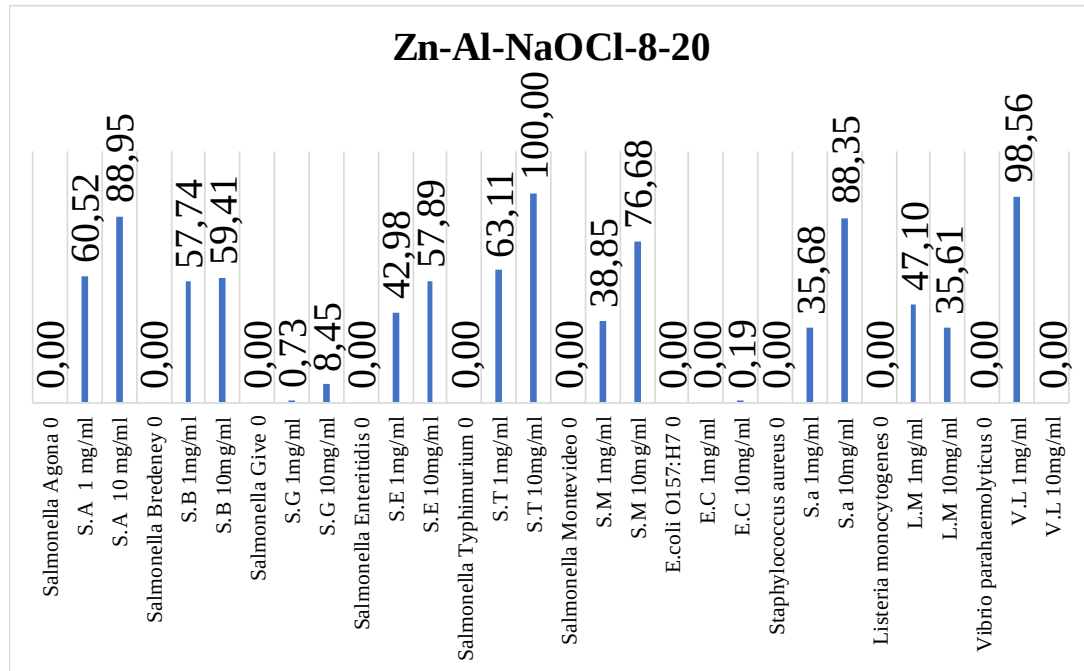


Рисунок Е.3 – Результати мікробіологічного дослідження зразку Zn-Al-NaOCl-8-20.

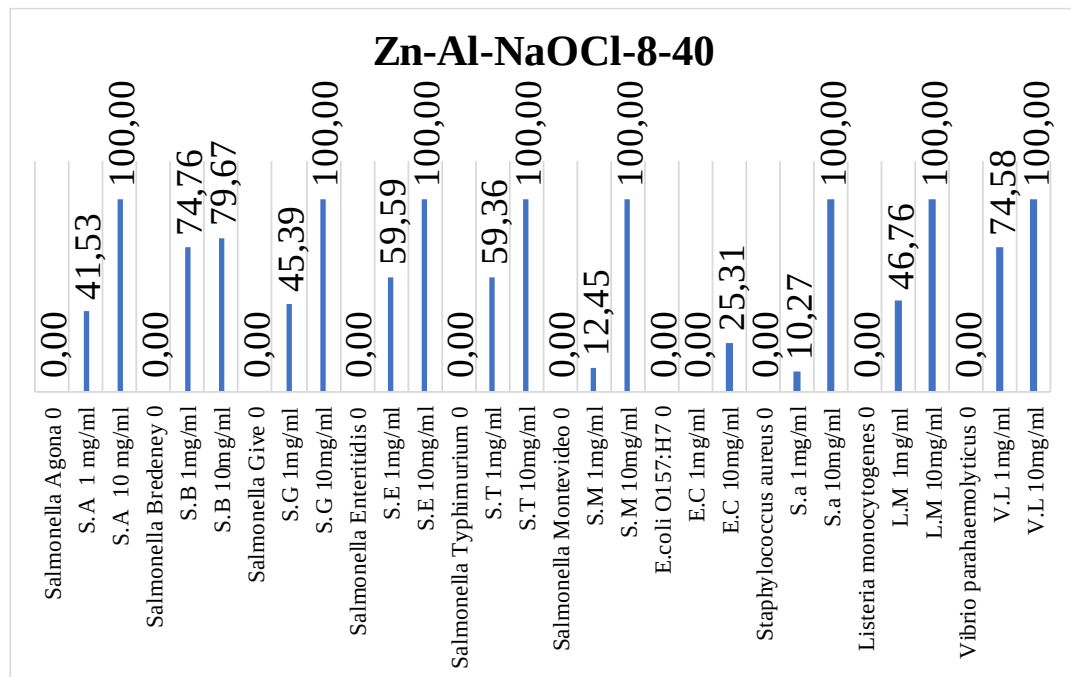


Рисунок Е.4 – Результати мікробіологічного дослідження зразку Zn-Al-NaOCl-8-40.

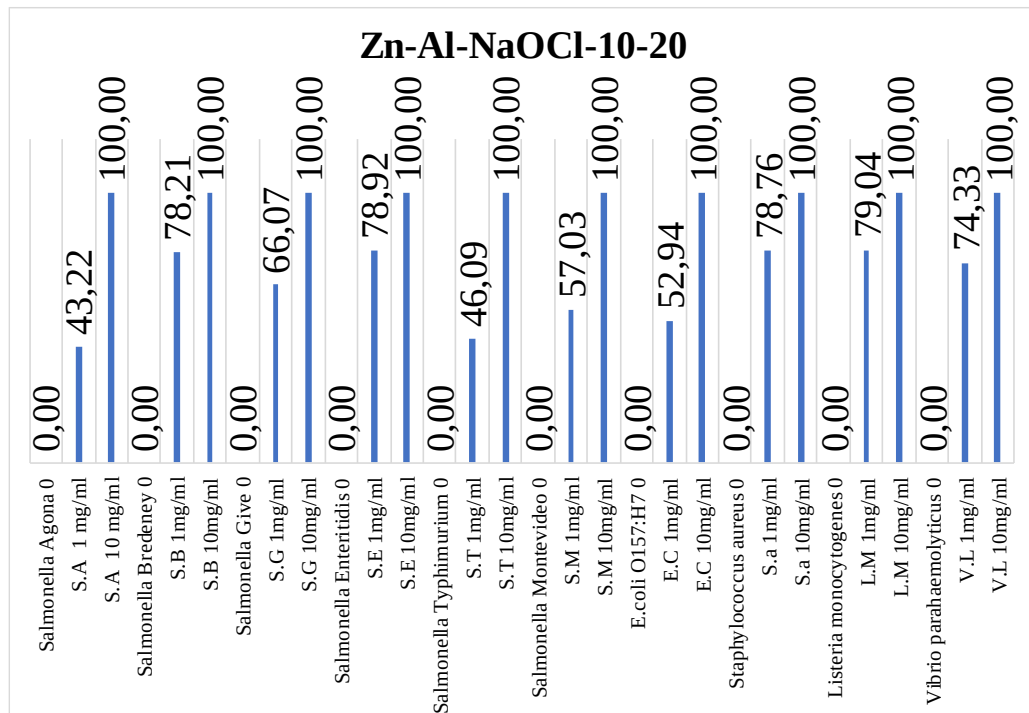


Рисунок Е.5 – Результати мікробіологічного дослідження зразку Zn-Al-NaOCl-10-20.

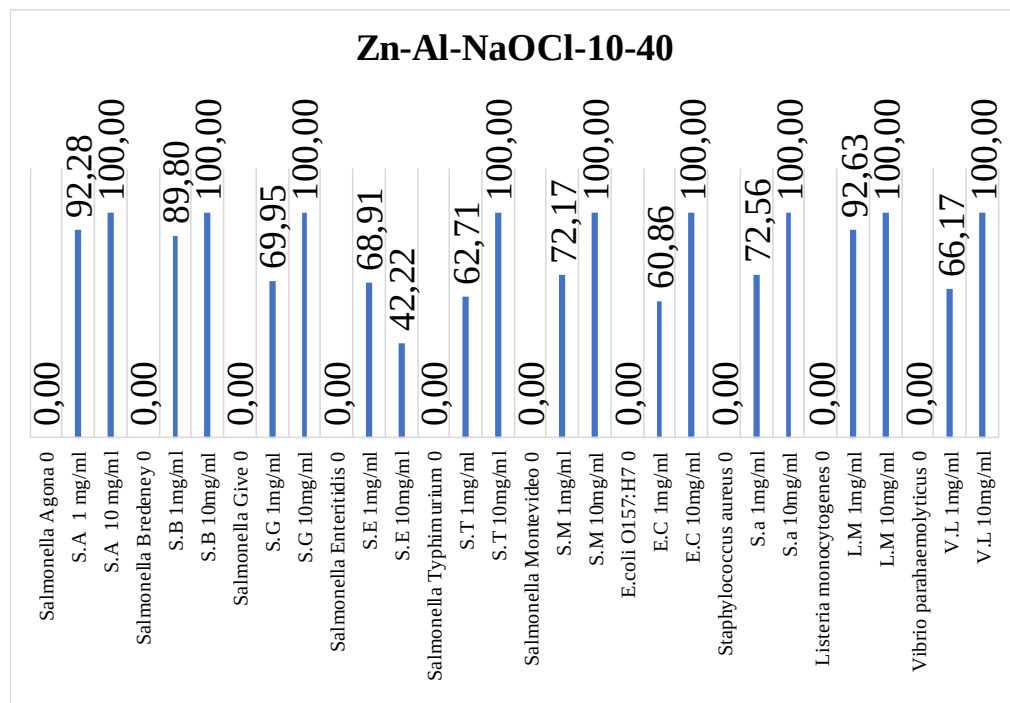


Рисунок Е.6 – Результати мікробіологічного дослідження зразку Zn-Al-NaOCl-10-40.

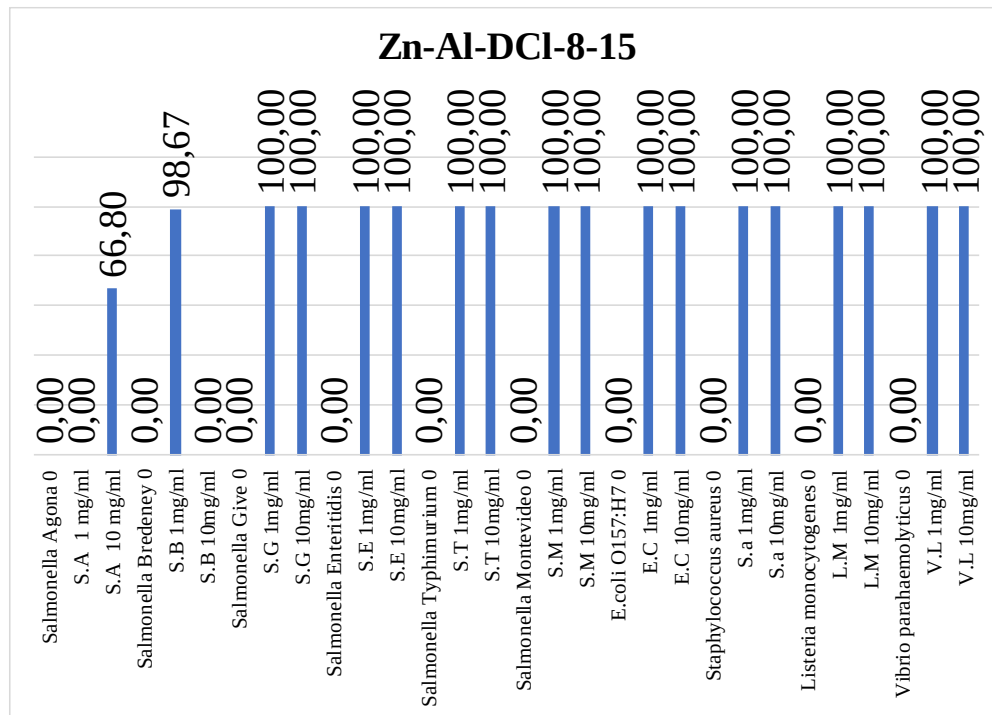


Рисунок Е.7 – Результати мікробіологічного дослідження зразку Zn-Al-DCI-8-15.

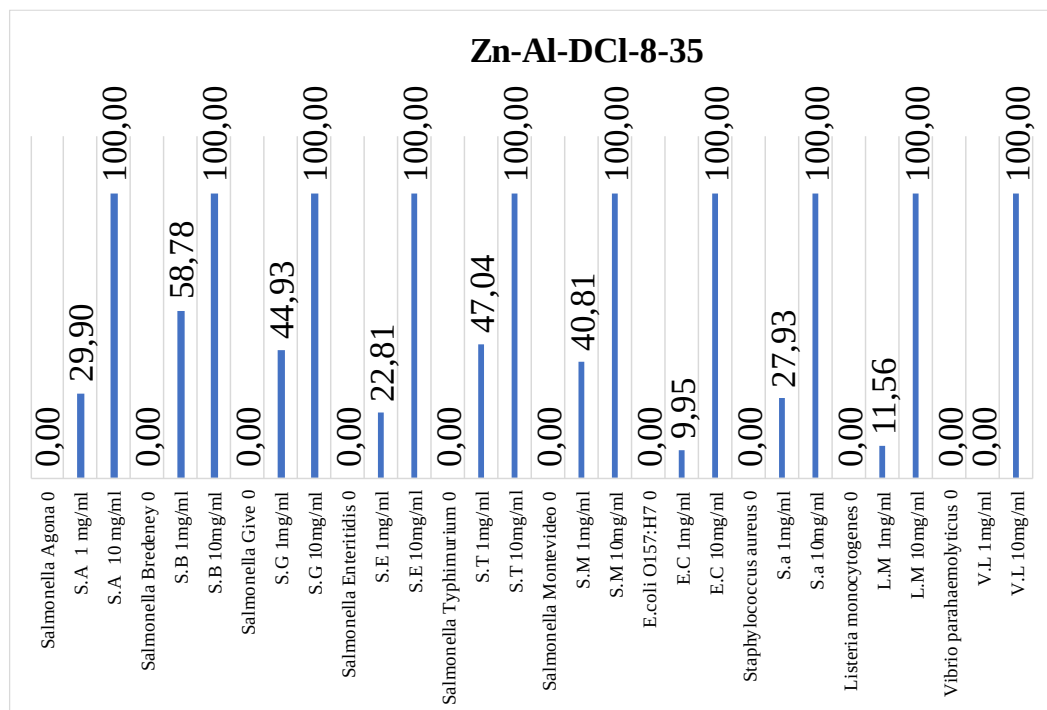


Рисунок Е.8 – Результати мікробіологічного дослідження зразку Zn-Al-DCI-8-35.

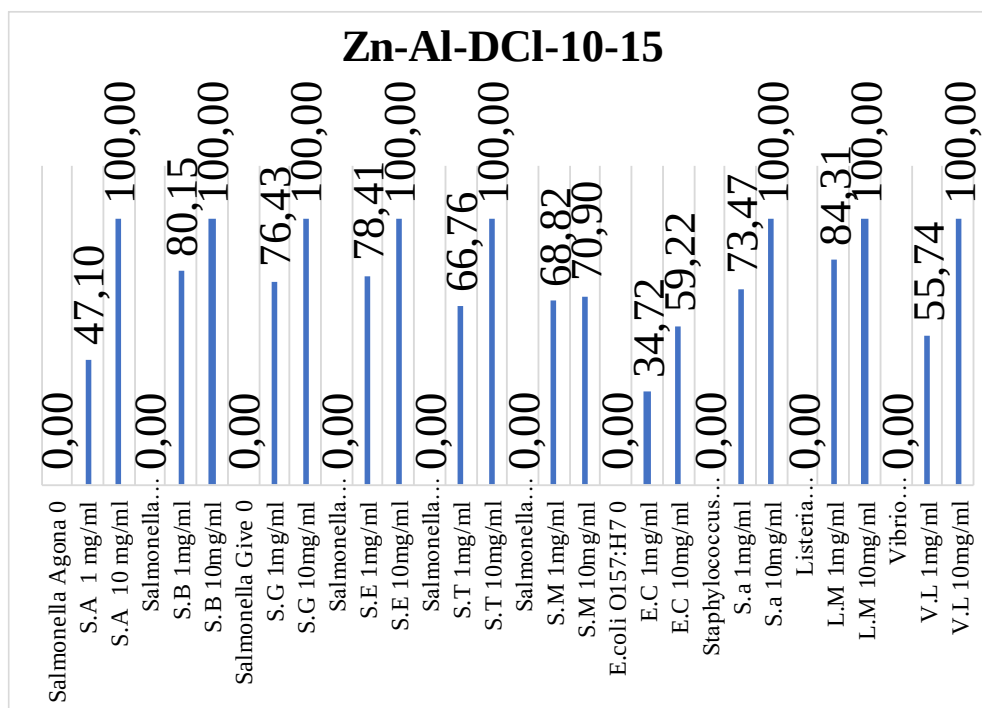


Рисунок Е.9 – Результати мікробіологічного дослідження зразку Zn-Al-DCI-10-15.

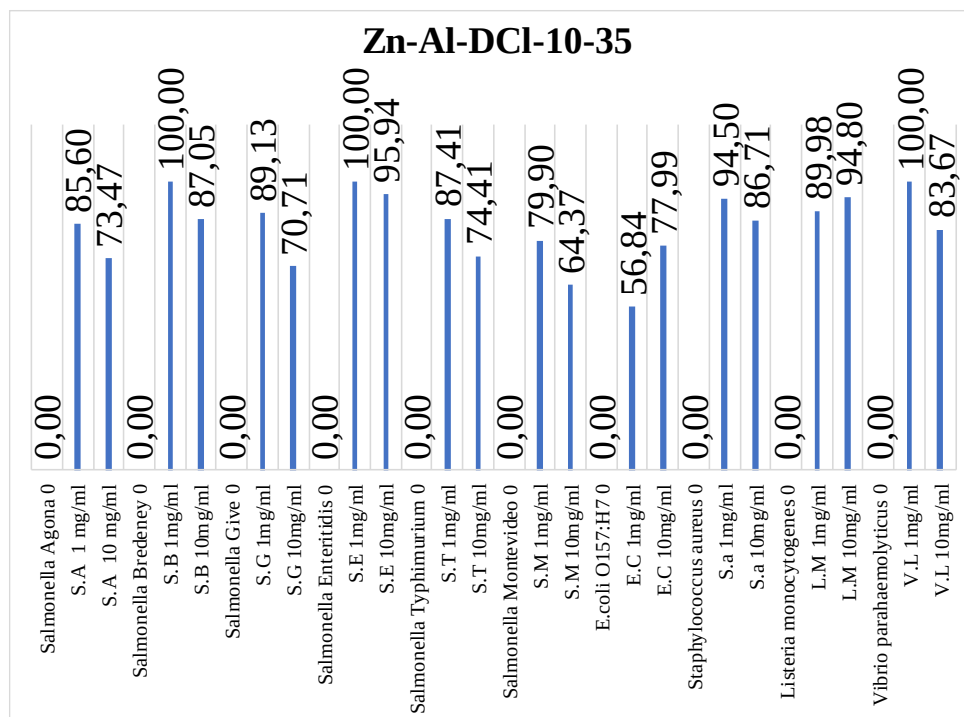


Рисунок Е.10 – Результати мікробіологічного дослідження зразку Zn-Al-DCI-10-35.