

УДК 675.04.39: 54.056

**СЛОИСТЫЕ ДВОЙНЫЕ ГИДРОКСИДЫ КАК АНАЛОГ
ТРАДИЦИОННЫМ ДУБЯЩИМ СОЕДИНЕНИЯМ****Вашков Артем Сергеевич,**

аспирант

ar-vaschkov@yandex.ru

Чурсин Вячеслав Иванович,

д.т.н., проф.

chursin-vi@rguk.ru

Окутин Александр Сергеевич,

к.б.н., доц.

okutin-as@rguk.ru

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)»

Москва, Россия

Аннотация

Статья представляет собой литературный обзор, в котором авторами обосновывается применение слоистых двойных гидроксидов (СДГ) в качестве дубящих веществ в кожевенном производстве. Описаны современные методы получения СДГ и их применение в различных отраслях промышленности. Акцентируется внимание на том, что внедрение СДГ в технологии кожевенной промышленности не только способствует улучшению качества конечного продукта, но также соответствует современным требованиям по снижению негативного воздействия на окружающую среду, тем самым открывая новые горизонты для устойчивого развития всей отрасли.

Ключевые слова: слоистые двойные гидроксиды, методы получения, кожа, дубление, химические соединения

**DIRECT CONNECTION BETWEEN EDUCATIONAL AND CULTURAL
EDUCATIONAL WORK IN THE PROCESS OF TEACHING ACTIVITIES IN
HIGHER EDUCATIONAL INSTITUTIONS****Vashkov Artyom Sergeevich,**

graduate student

ar-vaschkov@yandex.ru

Chursin Vyacheslav Ivanovich,

Doctor of Technical Sciences, Prof.

chursin-vi@rguk.ru

Okutin Alexander Sergeevich,

PhD, Assoc. Prof.

okutin-as@rguk.ru

Federal state budget educational institution of higher education «Russian state university named after A.N. Kosygin (Technology. Design. Art)»

Moscow, Russia

ABSTRACT

The article is a literature review in which the authors substantiate the use of layered double hydroxides (LDH) as tanning agents in leather production. Modern methods for obtaining LDH and their application in various industries are described. Attention is focused on the fact that the introduction of LDH in leather industry technologies not only improves the quality of the final product, but also meets modern requirements for reducing the negative impact on the environment, thereby opening up new horizons for the sustainable development of the entire industry.

Keywords: layered double hydroxides, methods of obtaining, leather, tanning, chemical compounds

Научно-технический прогресс в кожевенной промышленности неразрывно связан с использованием новых химических материалов, способных обеспечить высокое качество продукции, экономическую эффективность и экологичность производства. Экологические проблемы, связанные с использованием дубящих соединений хрома в производстве кожи и меха, не потеряли своей актуальности и являются предметом пристального внимания со стороны технологов. Разработка экологически чистых дубильных веществ с минимальным содержанием соединений хрома или без хрома является основной тенденцией при реализации устойчивого развития кожевенной промышленности.

На кафедре технология кожи и меха проводятся научные исследования по частичному или полному исключению токсичных хромовых соединений из технологического цикла. Одной из альтернативных технологий является использование для дубления гидроталькитоподобных соединений, получивших название слоистые двойные гидроксиды [1]. Они состоят из гидроксидных слоев различных катионов металлов и межслоевого пространства, занятого анионами и молекулами воды. Анализ опубликованных данных показал, что в зависимости от природы слоистых структур, положительный эффект их использования может сказываться как на физико-механических, так и на термических свойствах готовой кожи.

Следует отметить, что эти соединения неокотоксичны и биосовместимы с кожей человека. Немаловажным фактором является и экономическая сторона, то есть доступность и низкая себестоимость таких материалов.

Учитывая значительный прогресс, достигнутый отечественными и зарубежными исследователями в синтезе нанокompозитов на основе слоистых двойных гидроксидов, у технологов открывается масса возможностей для их практического использования на различных стадиях технологии производства кожи, в том числе в процессе дубления. Слоистые двойные гидроксиды получены на основе солей цинка и алюминия соосаждением их сульфатных солей при комнатной температуре.

Развитие технологий вызывает постоянно растущий спрос на новые материалы, обладающие заданными свойствами и характеристиками.

Получение таких соединений – важная задача неорганического синтеза. В этом отношении большим потенциалом обладают слоистые двойные гидроксиды (СДГ) – синтетические аналоги минерала гидроталькита $[Mg_6Al_2(OH)_{16}](CO_3) \cdot 4H_2O$, которые представляют собой широкий класс неорганических слоистых (пластинчатых) соединений основного характера с высокой способностью к включению (присоединению) анионов. Их структура представляет собой чередование положительно заряженных бруситоподобных октаэдрических металлгидроксидных слоев с заполненными анионами и молекулами воды пустотами [2].

Одной из главных отличительных черт СДГ является композиционная гибкость, позволяющая получать вещества различного катионного и анионного состава, на основе которых в дальнейшем возможно создание качественно новых материалов. Межслоевые пространства СДГ могут включать в себя различные молекулы, образуя супрамолекулярные интеркаляционные соединения, а наличие анионообменных свойств, термической стабильности, «эффекта памяти» и возможности восстановления чистых металлов из структуры СДГ способствует формированию и развитию специфических свойств – электрических, магнитных, каталитических и сорбционных.

СДГ уже находят применение в качестве катализаторов и прекурсоров катализаторов, адсорбентов и анионообменников, носителей лекарственных и гербицидных препаратов, элементов биосенсоров, нанореакторов, наноконтейнеров для таргетной доставки лекарств, материалов для суперконденсаторов и т.д. Области использования СДГ продолжают быстро расширяться, в связи с этим синтез и исследование свойств новых слоистых двойных гидроксидов являются актуальными.

СДГ, которые представляют собой один из типов слоистых материалов, являются перспективными материалами благодаря некоторым интересным свойствам [3], таким как простота синтеза, уникальная структура, равномерное распределение катионов различных металлов в бруситовом слое, поверхностные гидроксильные группы, гибкая перестраиваемость, интеркалированные анионы с межслоевыми пространствами, свойствами набухания, высокой химической и термической стабильностью, способностью интеркалировать различные типы анионов, а также высокой биосовместимостью. СДГ демонстрирует отличные характеристики в качестве многофункционального материала для его перспективных применений в области катализаторов, водоподготовки, антипиренов, полимерных добавок, адсорбентов, атомной промышленности, защиты окружающей среды, фотокатализаторов и материаловедения.

Некоторые области применения двойных гидроксидов [4]:

Производство функциональных материалов. Слоистые двойные гидроксиды используют при создании оптических и химических катализаторов, сенсоров, сорбентов, ионообменников. Например, смешанные Fe-Co, Fe-Ni и Co-Ni слоистые двойные гидроксиды применяют при производстве электрокатализаторов.

Изготовление конденсаторов и металловоздушных батарей. Железосодержащие слоистые двойные гидроксиды используют при изготовлении конденсаторов большой ёмкости и металловоздушных батарей, не требующих подзарядки от дополнительных источников энергии.

Очистка воды. Высокие ионообменные свойства минеральных слоистых двойных гидроксидов, эластичность структуры, низкая себестоимость и простота проведения процесса сорбции позволяют отнести эти соединения к эффективным адсорбентам, используемым при связывании химических загрязнителей окружающей среды, в том числе пигментов.

Медицина и фармацевтика. Слоистые двойные гидроксиды применяют для синтеза различных лекарственных средств и биосенсоров, таргетной терапии.

Ускорение твердения цементных композиций. При введении в состав цементной композиции нанодобавки слоистых двойных гидроксидов Mg–Al сокращаются сроки схватывания цементного теста и повышается прочность цементного камня как в ранние, так и в поздние сроки твердения.

Методы получения СДГ [2] являются многогранными и разнообразными, каждый из которых адаптирован для достижения определённых свойств конечного продукта. Выбор метода зависит от специфических требований к материалу, включая его кристалличность, фазовый состав и функциональные характеристики. Основные подходы к синтезу СДГ могут быть обобщены и структурированы следующим образом:

Сначала стоит отметить методы синтеза совместным соосаждением, которые являются наиболее распространёнными из-за своей простоты, воспроизводимости и экономичности [5-7]. Данный метод включает в себя обработку раствора с солями двух- и трёхзарядных металлов с использованием щелочного реагента, что позволяет получать СДГ с разнообразным катионным и анионным составом. Применение контролируемого значения pH, а также термической обработки после соосаждения обозначает, что структура и кристалличность конечного продукта зависят от условий синтеза. Однако основным недостатком этого метода является необходимость долгого процесса старения, что может затягивать время получения продукта.

На следующем уровне представлены методы реконструкции, которые характеризуются возможностью интеркаляции различных катионов и анионов в структуру СДГ. Эти методы позволяют генерировать необходимую функциональность, но часто сопряжены с низкой степенью кристалличности конечного продукта и требуют строгого контроля условий, таких как температура и состав раствора.

Анионообменный метод полезен, когда требуется интеркаляция анионов, устойчивых к щелочной среде, или в случаях, когда соосаждение не приводит к желаемому результату. Этот метод отличается простотой и эффективностью, однако результаты также могут страдать от низкой кристалличности и ограниченной структурной однородности.

Гидротермальный метод [8-11] считается высокоэффективным и применим при повышенных температурах и давлении. Его основные преимущества заключаются в способности формировать наноразмерные образцы с высокой кристалличностью и однородной морфологией. Этот метод позволяет получить высоко дисперсные образцы и является всё более популярным для синтеза СДГ различного состава.

Механохимический способ [12-14], который использует механическую энергию, позволяет синтезировать СДГ путём активизации солей и щелочей путем смешивания и измельчения. Данный метод характеризуется низкой стоимостью и простотой в эксплуатации, хотя конечные продукты иногда имеют низкую степень кристалличности.

Микроволновый метод предлагает новые возможности, благодаря высокой скорости реакции и улучшенной контролируемости процесса. Он позволяет получать образцы с

улучшенной кристалличностью и морфологией, что делает его одним из наиболее перспективных методов на сегодня.

Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки, и выбор конкретного метода зависит от поставленных задач в синтезе слоистых двойных гидроксидов. Важно также отметить, что развивающиеся исследования в области биомедицины и создания композитных материалов открывают новые горизонты для применения СДГ в разнообразных отраслях, что делает изучение и развитие этих методов особенно актуальным.

Следовательно, СДГ представляют собой интересную область разработки в кожевенной промышленности благодаря своим уникальным свойствам и экологическим характеристикам. Эти материалы обычно состоят из двух или более различных металлов, таких как магний и алюминий, которые образуют слоистую структуру. Их применение в кожевенном производстве становится все более актуальным, поскольку отрасль стремится к более экологически чистым и безопасным технологиям.

Одной из наиболее значимых разработок является использование двойных гидроксидов в качестве дубильных агентов. Эти соединения демонстрируют отличные свойства связывания и взаимодействия с кожей, что позволяет достигать высококачественных результатов при дублении. В отличие от традиционных хромовых дубителей, которые могут иметь токсические эффекты как для человека, так и для окружающей среды, двойные гидроксиды являются менее опасными и более устойчивыми к разложению. Они не только помогают сократить количество вредных отходов, но и уменьшают риск загрязнения водоемов.

К тому же, исследуются возможности увеличения долговечности и прочности кожи при использовании двойных гидроксидов. Это связано с тем, что такая структура может улучшать механическую крепость готового изделия, обеспечивая высокую стойкость к физическим нагрузкам. В лабораторных исследованиях продемонстрировано, что кожа, обработанная такими соединениями, сохраняет свои первоначальные свойства более продолжительное время по сравнению с традиционно обрабатываемыми изделиями.

Кроме того, двойные гидроксиды также изучаются в контексте их способности действовать как загрузочные соединения для активных ингредиентов, позволяя улучшить антибактериальные и антимикробные свойства кожи. Это открывает новые горизонты в производстве специальной кожи для обуви и одежды, что особенно важно в условиях современных требований к материалам, которые должны быть не только эстетически привлекательными, но и функциональными.

Таким образом, разработки в области двойных гидроксидов представляют собой многообещающий путь для кожевенной промышленности. Они обеспечивают возможность создания более безопасных и экологически чистых технологий дубления, что в свою очередь может поднять уровень экологической ответственности всей отрасли. Эти исследования, наряду с новыми практиками и методами обработки, могут принести значительные изменения в сектор, который стремится к устойчивому будущему.

Список литературы:

1. Чурсин, В.И. Перспективы применения слоистых двойных гидроксидов в кожевенном производстве / В. И. Чурсин // Инновационные технологии: кожа, мех, химические материалы, производство : Сборник научных трудов II Международной научно-практической конференции, посвященной памяти выдающегося советского ученого Н.В. Чернова, Москва, 20–21 ноября 2024 года. – Москва: Российский

государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), 2024. – С. 9-13.

2. Майоров Д.В. Твердофазный синтез слоистых двойных гидроксидов магния и алюминия и их физико-химические свойства / Д. В. Майоров, Е. К. Копкова. – Апатиты: Изд-во Кольского научного центра, 2024. – 94 с/
3. Ибрагимова К. А. Методы синтеза и применение слоистых двойных гидроксидов - краткий обзор // Вестник НЯЦ РК. – 2022. – №. 4. – С. 16-29.
4. Lavrinenko O. M. Iron-containing layered double hydroxides as a basis for producing dispersed ferrishpinels // Nano Studies. – 2016. – №. 13. – С. 93-116.
5. Cavani, F. Hydrotalcite – type anionic clays: preparation properties and applications / F. Cavani, F. Trifiro, A. Vassari // Catalysis Today. 1999. Vol. 11. P. 173-307.
6. Sorption behavior of methyl orange from aqueous solution on organic matter and reduced graphene oxides modified Ni-Cr layered double hydroxides / X. Ruan, Y. Chen, H. Chen [et al.] // Chemical Engineering Journal. 2016. Vol. 297. P. 295-303.
7. Ni-Fe-SDS and Ni-Fe-SO₄ layered double hydroxides: Preparation, characterization and application in dyes removal / R. Elmoubarki, W. Boumya, F. Z. Mahjoubi [et al.] // Materials Today: Proceedings. 2020. Vol. 37. P. 3871-3875.
8. Fang, P. Enhanced photocatalytic performance of ZnTi-LDHs with morphology control / P. Fang, Z. Wang, W. Wang // CrystEngComm. 2019. Vol. 21 (45). P. 7025-7031.
9. Gholami, P. Facile hydrothermal synthesis of novel Fe-Cu layered double hydroxide/biochar nanocomposite with enhanced sonocatalytic activity for degradation of cefazolin sodium / P. Gholami, L. Dinpazhoh, A. Khataee // Journal of Hazardous Materials. 2020. Vol. 381. P. 120742.
10. One-Step Synthesis of NiMn-Layered Double Hydroxide Nanosheets Efficient for Water Oxidation / R. Li, Y. Liu, H. Li [et al.] // Small Methods. 2019. Vol. 3 (1). P. 1-5.
11. Continuous hydrothermal synthesis of Ca₂Al₂(OH)₁₀CO₃ layered double hydroxides: The impact of reactor temperature, pressure and NaOH concentration on crystal characteristics / Clark, P. W. Dunne, R. L. Gomes, E. Lester // Journal of Colloid and Interface Science. 2017. Vol. 504 (3). P. 492-499.
12. One-step mechanochemical synthesis of plasmonic Ag/Zn-Al LDH with excellent photocatalytic activity / Z. Li, Q. Zhang, X. Liu [et al.] // Journal of Materials Science. 2018. Vol. 53 (18). P. 12795-12806.
13. Ultrasonically-enhanced mechanochemical synthesis of CaAl-layered double hydroxides intercalated by a variety of inorganic anions / M. Szabados, R. Meszaros, S. Erdei [et al.] // Ultrasonics Sonochemistry. 2016. Vol. 31. P. 409-416.
14. Хуснутдинов, В. Р. Мягкий механохимический синтез нанодисперсных композитов магнетит-М-Fe слоистые двойные гидроксиды (М – Mg, Ni) / В. Р. Хуснутдинов, В. П. Исупов // Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93, № 5. P. 627-632.

References:

1. Chursin, V.I. Prospects for the use of layered double hydroxides in leather production / V.I. Chursin // Innovative technologies: leather, fur, chemical materials, production: Collection of scientific papers of the II International scientific and practical conference dedicated to the

- memory of the outstanding Soviet scientist N.V. Chernov, Moscow, November 20-21, 2024. - Moscow: Russian State University named after A.N. Kosygin (Technologies. Design. Art), 2024. - P. 9-13.
2. Mayorov D.V. Solid-phase synthesis of layered double hydroxides of magnesium and aluminum and their physicochemical properties / D. V. Mayorov, E.K. Kopkova. – Apatity: Publishing house of the Kola Science Center, 2024. – 94 p/
 3. Ibragimova K. A. Methods of synthesis and application of layered double hydroxides - a brief review // Bulletin of the NNC RK. - 2022. - No. 4. - P. 16-29.
 4. Lavrynenko O. M. Iron-containing layered double hydroxides as a basis for producing dispersed ferrispinel // Nano Studies. - 2016. - No. 13. - P. 93-116.
 5. Cavani, F. Hydrotalcite – typanonic clays: preparation properties and applications / F. Cavani, F. Trifiro, A. Vassari // Catalysis Today. 1999. Vol. 11. P. 173-307.
 6. Sorption behavior of methyl orange from aqueous solution on organic matter and reduced graphene oxides modified Ni-Cr layered double hydroxides / X. Ruan, Y. Chen, H. Chen [et al.] // Chemical Engineering Journal. 2016. Vol. 297. P. 295-303.
 7. Ni-Fe-SDS and Ni-Fe-S04 layered double hydroxides: Preparation, characterization and application in dyes removal / R. Elmoubarki, W. Boumya, F. Z. Mahjoubi [et al.] // Materials Today: Proceedings. 2020. Vol. 37. P. 3871-3875.
 8. Fang, P. Enhanced photocatalytic performance of ZnTi-LDHs with morphology control / P. Fang, Z. Wang, W. Wang // CrystEngComm. 2019. Vol. 21 (45). P. 7025-7031.
 9. Gholami, P. Facile hydrothermal synthesis of novel Fe-Cu layered double hydroxide/biochar nanocomposite with enhanced sonocatalytic activity for degradation of cefazolin sodium / P. Gholami, L. Dinpazhoh, A. Khataee // Journal of Hazardous Materials. 2020. Vol. 381. P. 120742.
 10. One-Step Synthesis of NiMn-Layered Double Hydroxide Nanosheets Efficient for Water Oxidation / R. Li, Y. Liu, H. Li [et al.] // Small Methods. 2019. Vol. 3 (1).P. 1-5.
 11. Continuous hydrothermal synthesis of Ca₂Al-N₃ layered double hydroxides: The impact of reactor temperature, pressure and NaOH concentration on crystal characteristics /1. Clark, P. W. Dunne, R. L. Gomes, E. Lester // Journal of Colloid and Interface Science. 2017. Vol. 504(3). P. 492-499.
 12. One-step mechanochemical synthesis of plasmonic Ag/Zn-Al LDH with excellent photocatalytic activity / Z. Li, Q. Zhang, X. Liu [et al.] // Journal of Materials Science. 2018. Vol. 53 (18). P. 12795-12806.
 13. Ultrasonically-enhanced mechanochemical synthesis of CaAl-layered double hydroxides intercalated by a variety of inorganic anions / M. Szabados, R. Meszaros, S. Erdei [et al.]//Ultrasonics Sonochemistry. 2016. Vol. 31. P. 409-416.
 14. Khusnutdinov, V. R. Soft mechanochemical synthesis of nanodispersed composites of magnetite-M-Fe layered double hydroxides (M – Mg, Ni) / V. R. Khusnutdinov, V. P. Isupov // Journal of Applied Chemistry. 2020. Vol. 93, No. 5. P. 627-632.